

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-248276

[ST.10/C]:

[JP2001-248276]

出 願 人

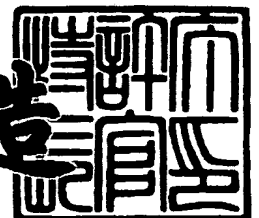
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2002年 2月 5日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3004221

【書類名】 特許願

【整理番号】 K8276

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/00

【発明の名称】 ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 湯浅 務

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 西川 朋孝

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 坂本 登

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 枚田 健

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 巖瀬 弘子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

【識別番号】 100112025

【弁理士】

【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-399466

【出願日】 平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体成分を共重合してなることを特徴とするポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 2】 前記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、オキシアルキレン基を有することを特徴とする請求項 1 記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 3】 更に、前記単量体成分は、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載のポリカルボン酸系共重合体を含んでなることを特徴とするセメント添加剤。

【請求項 5】 カルシウム移送値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及び／又はセメント動作係数が $0.05 \sim 0.9$ であることを特徴とするセメント添加剤。

【請求項 6】 少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント組成物であって、該セメント添加剤は、請求項 4 又は 5 記載のセメント添加剤を用いることを特徴とするセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物に関する。より詳しくは、超高強度用減水剤に好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカルボン酸系共重合体は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等のセメント混和剤の成分として広く用いられており、セメント組成物から土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このようなポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は減水剤として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有することになる。このような減水剤は、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能AE減水剤として多くの実績がある。

【0003】

ところで、土木・建築構造物の土台部分等では、高い強度や耐久性が必要であり、コンクリートの中でも高い性能を発揮する、いわゆる超高強度コンクリートが使用されている。このような超高強度コンクリート用の減水剤としては、コンクリート中の水の量を十分に少なくして高い性能が発揮されるように減水性能が高い超高強度用減水剤が用いられることになる。超高強度用減水剤には、例えば、メタクリル酸とメタクリル酸ポリエチレンオキシドエステルとの共重合体等が用いられているが、この超高強度用減水剤で超高強度コンクリートを製造すると、粘性が高いコンクリートとなるため、作業性を改善することができる超高強度用減水剤が求められている。

【0004】

特開2000-191356号公報には、化合物Aとして特定のポリアミン系単量体と、化合物Bとして特定の不飽和カルボン酸系単量体と、化合物Cとして特定のポリアルキレングリコール系単量体とを、化合物A：化合物B：化合物C＝10～40重量%：10～40重量%：50～80重量%の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とするセメント分散剤に関し、超高強度コンクリートのための分散剤として用いることができ、現場作業性に優れることが開示されている。

【0005】

しかしながら、この公報における全ての実施例においては、化合物A、化合物B及び化合物Cを共重合して水溶性両性型共重合体を得ているが、高強度コンクリートを調整した場合、その粘性が高く、スコップワークが悪くて、ワーカビリティに問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすくすることができるポリカルボン酸系共重合体、それを含んでなるセメント添加剤及びセメント組成物を提供することにある。しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体及びセメント添加剤を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、超高強度用減水剤に用いることができるポリカルボン酸系共重合体について鋭意研究を進めた結果、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を必須とする単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体に着目し、このような共重合体が流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供することができ、超高強度コンクリート等に好適に用いることができることに想到した。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）がオキシアルキレン基を有してもよいことや、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）も必須とする単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体では、超高強度コンクリート等により好適に用いることができることも見だし、本発明に到達したものである。

【0008】

すなわち本発明は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体である。

【 0 0 0 9 】

また本発明は、カルシウム移送値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である及び／又はセメント動作係数が $0.05 \sim 0.9$ であるセメント添加剤を用いたセメント組成物は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できることを見だし、本発明に到達した。

すなわち本発明は、カルシウム移送値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及び／又はセメント動作係数が $0.05 \sim 0.9$ であるセメント添加剤でもある。

【 0 0 1 0 】

更に本発明は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) 及び不飽和カルボン酸系単量体 (B) を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含み、更に、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) がオキシアルキレン基を有してもよいことや、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) も必須とする単量体を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含む、上記セメント添加剤を用いたセメント組成物は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できることを見だし、本発明に到達した。

【 0 0 1 1 】

本発明はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤でもある。

本発明はまた、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤を用いるセメント組成物でもある。

以下に、本発明を詳述する。

【 0 0 1 2 】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) 及び不飽和カルボン酸系単量体 (B) を含む単量体成分を共重合してなる。これらの単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。本発明の好ましい形態としては、上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) が、オキシアルキレン基を有することである。これらの単量体の重量割合として

は、例えば、単量体 (A) が 1 ~ 9 9 重量%、単量体 (B) が 9 9 ~ 1 重量%であることが好ましい。これらの単量体の重量割合が上記範囲を外れると、後述するように各単量体により形成される繰り返し単位が有する機能を有効に発揮させることができなくなり、本発明の作用効果を十分に発現することができないこととなる。より好ましくは、単量体 (A) が 2 0 ~ 9 5 重量%、単量体 (B) が 8 0 ~ 5 重量%である。なお、上記単量体 (A) 及び (B) の重量割合は、単量体 (A) 及び (B) の重量の合計を 1 0 0 重量%とした場合の重量%である。

【 0 0 1 3 】

本発明では、更に、上記単量体成分が、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) を含むことが好ましい。これにより、本発明の作用効果をより発揮させることができる。この場合には、単量体 (A) が 1 ~ 9 8 重量%、単量体 (B) が 1 ~ 9 8 重量%、単量体 (C) が 1 ~ 9 8 重量%であることが好ましい。より好ましくは、単量体 (A) が 1 ~ 8 0 重量%、単量体 (B) が 1 ~ 5 0 重量%、単量体 (C) が 3 0 ~ 9 8 重量%であり、更に好ましくは、単量体 (A) が 1 ~ 5 0 重量%、単量体 (B) が 1 ~ 4 0 重量%、単量体 (C) が 3 0 ~ 9 8 重量%である。特に好ましくは、単量体 (A) が 1 ~ 3 5 重量%、単量体 (B) が 1 ~ 3 0 重量%、単量体 (C) が 2 5 ~ 9 8 重量%である。より特に好ましくは、単量体 (A) が 1 ~ 2 0 重量%、単量体 (B) が 1 ~ 3 0 重量%、単量体 (C) が 2 5 ~ 9 5 重量%である。なお、上記単量体 (A)、(B) 及び (C) の重量割合は、単量体 (A)、(B) 及び (C) の重量の合計を 1 0 0 重量%とした場合の重量%である。また、本発明では、後述するように、上記単量体以外のその他の単量体を用いることもできるが、その他の単量体を用いる場合には、単量体 (A)、(B) 及び (C) の合計が単量体成分中において主成分となるようにすることが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明のポリカルボン酸系共重合体では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) により形成される繰り返し単位が不飽和カルボン酸系単量体 (B) やポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) により形成される繰り返し単位が有する機能と相まってセメント組成物等の減水性や作業性を優れたものと

する機能を発揮することになり、不飽和カルボン酸系単量体（B）により形成される繰り返し単位がポリカルボン酸系共重合体をセメント粒子に吸着させる機能を発揮することになり、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）により形成される繰り返し単位がオキシアルキレン基の親水性と立体反発とによりセメント組成物等の分散性を向上させる機能を発揮することになると考えられる。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）により形成される繰り返し単位は、1分子中に多くの窒素原子を有するものであり、更に分岐構造を有する単量体単位でもあり、これに起因して上記機能を効果的に発揮することになると考えられる。これらの機能を発揮することにより、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供することができる。しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることになる。従って、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント添加剤が普通強度コンクリート、高強度コンクリートだけでなく、超高強度コンクリートに好適に用いることができる超高強度用減水剤等として好適に用いられることになる。なお、超高強度コンクリートとは、セメント組成物の分野で一般的にそのように称されているもの、すなわち従来のコンクリートに比べて水の含有量を少なくしてもその硬化物が従来と同等又はより高い強度となるようなコンクリートを意味し、例えば、水／セメント比が25重量%以下、更に20重量%以下、特に18重量%以下、特に14重量%程度であっても通常の使用に支障をきたすことのない作業性を有するコンクリートとなり、その硬化物が 60 N/mm^2 以上、更に 80 N/mm^2 以上、より更に 100 N/mm^2 以上、特に 120 N/mm^2 以上の圧縮強度を示すことになるものである。

【0015】

先ず、本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成することになる単量体成分を構成する単量体について以下に説明する。

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、重合性不飽和基を有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンに、該ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基と反応する官能基をもつ

不飽和化合物を反応させて得ることができる。また、本発明では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）が、オキシアルキレン基を有することが好ましいが、このようなポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、不飽和基とオキシアルキレン基とを有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基の窒素原子にアルキレンオキシドを付加した化合物に、該化合物が有する水酸基やアミノ基、イミノ基と反応する官能基をもつ不飽和化合物を反応させて得ることができる。なお、アルキレンオキシドが付加するアミノ基やイミノ基の窒素原子は、活性水素原子をもつものである。

【 0 0 1 6 】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）を得る場合、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物に不飽和基を導入する方法としては、例えば、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でエステル交換して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有するアミノ基を（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でアミド化して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を（メタ）アクリル酸グリシジルや（メタ）アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物を反応させて不飽和基を導入する方法等が挙げられるが、本発明では特に限定されるものではない。

【 0 0 1 7 】

上記ポリアルキレンイミンとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、1，2－ブチレンイミン、2，3－ブチレンイミン、1，1－ジメチルエチレンイミン等の炭素数2～8アルキレンイミンの1種又は2種以上を常法により重合して得られる、これらのアルキレンイミンの単独重合体や共重合体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このようなポリアルキレンイミンによりポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）のポリアルキレンイミン鎖が形成されることになるが、該ポリアルキレンイミン鎖は、直

鎖状の構造、分枝状の構造、三次元状に架橋された構造のいずれであってもよい。更に、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等であってもよい。このようなポリアルキレンイミンでは、通常、構造中に第3級アミノ基の他、活性水素原子をもつ第1級アミノ基や第2級アミノ基（イミノ基）を有することになる。

【0018】

上記不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸；（メタ）アクリル酸無水物、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物；（メタ）アクリル酸クロライド等の不飽和カルボン酸ハロゲン化物；炭素数1～30の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、炭素数1～30のマレイン酸モノエステル、炭素数1～30のマレイン酸ジエステル等の不飽和カルボン酸エステル；（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アリルグリシジルーエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

上記ポリアルキレンイミンに付加させるアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド等の炭素数2～8のアルキレンオキシドの他、ジペンタンエチレンオキシド、ジヘキサエチレンオキシド等の脂肪族エポキシド；トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オクチレンオキシド等の脂環エポキシド；スチレンオキシド、1,1-ジフェニルエチレンオキシド等の芳香族エポキシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

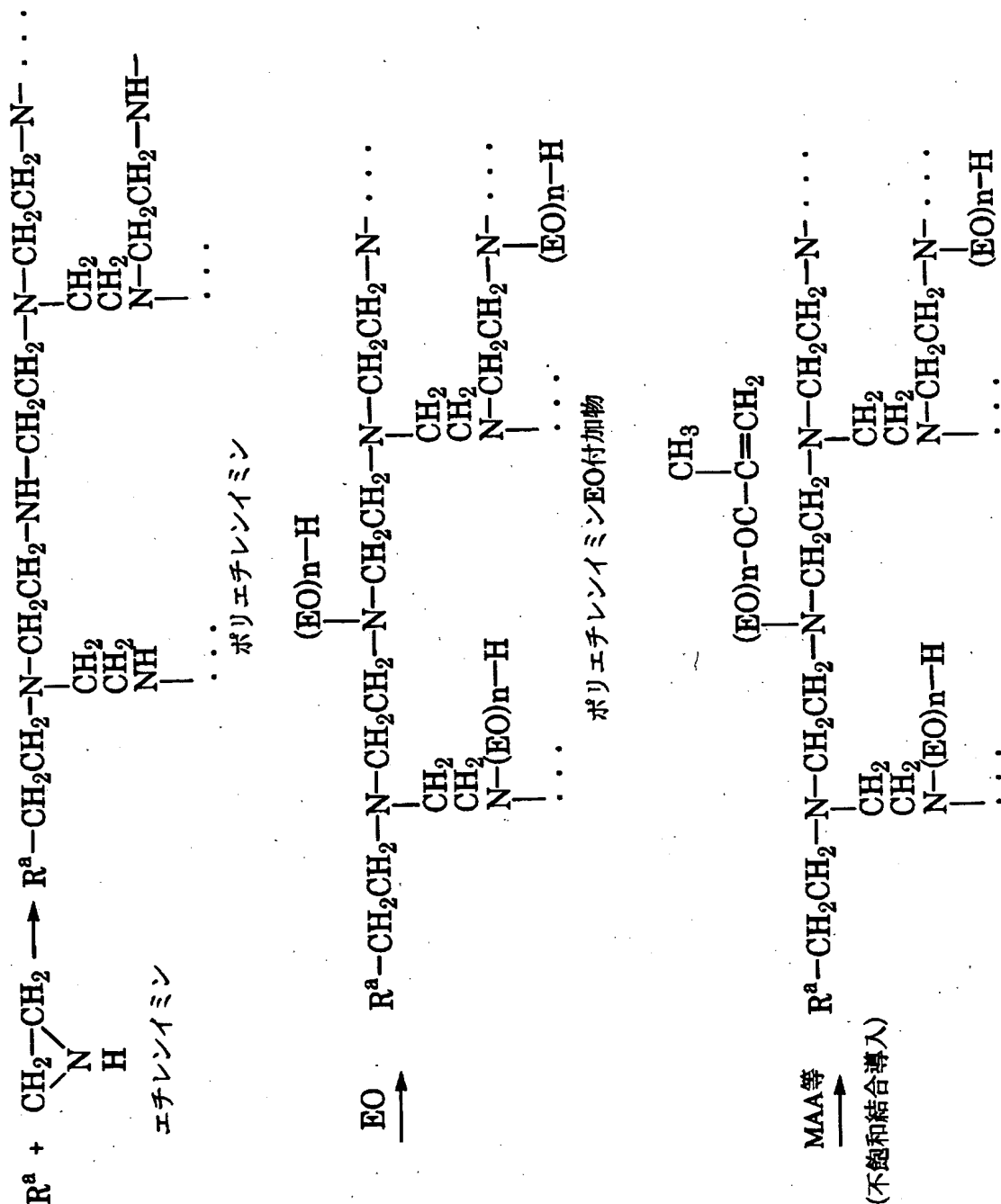
【0020】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）を得る反応式の一例として、開始剤とエチレンイミンによりポリエチレンイミンを合成した後、ポリエチレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子にエチレ

ンオキシドを付加してポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物とし、次いで、メタクリル酸によりエステル交換反応を行う反応式を下記に示す。また、ポリエチレンイミンを合成した後、ポリエチレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドを付加してポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物とし、次いで、メタクリル酸グリシジルを反応させる方法もある。

【 0 0 2 1 】

【化 1】



【 0 0 2 2 】

上記反応式中、 R^a は、開始剤を表し、EOは、エチレンオキシドを表し、 $-(EO)_n-H$ は、ポリエチレンイミンにおいて活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドn個が付加していることを表し、MAAは、メタクリル酸を表す。なお、化学式中の「 \cdots 」の記号は、重合鎖が同様に続いていくことを表し

ている。

【0023】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) では、ポリアルキレンイミン鎖を有するが、このようなポリアルキレンイミン鎖は、エチレンイミンを主体として形成されるものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、ポリアルキレンイミン鎖が2種以上のアルキレンイミンにより形成されるときに、全アルキレンイミンのモル数において、大半を占めるものであることを意味する。本発明においては、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、大半を占めるものがエチレンイミンであることにより、ポリカルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が充分に発揮されるので、上記作用効果が充分に発揮される程度に、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンとしてエチレンイミンを用いることをもって、上記にいう「大半を占める」こととなるので、上記「主体」となりうることとなる。

【0024】

上記ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、上記「大半を占める」ことを全アルキレンイミン100モル%中のエチレンイミンのモル%で表すとき、例えば、50～100モル%が好ましい。50モル%未満であると、ポリアルキレンイミン鎖の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、60～100モル%であり、更に好ましくは、70～100モル%であり、特に好ましくは、80～100モル%であり、最も好ましくは、90～100モル%である。

【0025】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) ではまた、ポリアルキレンイミン鎖1つあたりのアルキレンイミンの平均重合数としては、例えば、2～300であることが好ましい。2未満であると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) の機能が充分に発揮されないおそれがあり、300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) の重合性が低下するおそれがある。より好ましく

は、2～200であり、更に好ましくは、2～100、より更に好ましくは、2～75であり、特に好ましくは、3～75であり、最も好ましくは、3～50である。この場合、ジエチレントリアミンの平均重合数は2、トリエチレンテトラミンの平均重合数は3となる。

【0026】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)では、オキシアルキレン基が1つにより形成される基又はオキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基を有することになる。オキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基では、1種又は2種以上のオキシアルキレン基により形成されることになり、2種以上のオキシアルキレン基により形成される場合には、2種以上のオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。なお、上記オキシアルキレン基により形成される基が1分子内に複数存在する場合には、これらは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0027】

上記オキシアルキレン基により形成される基は、オキシエチレン基を主体とするものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、上述したのと同様に、オキシエチレン基が単量体中に2種以上存在するときに、全オキシアルキレン基の存在数において、大半を占めるものであることを意味する。これにより、ポリカルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が十分に発揮されることになる。

【0028】

上記オキシアルキレン基において、上記「大半を占める」ことを全オキシアルキレン基オキシアルキレン100モル%中のオキシエチレン基のモル%で表すとき、例えば、50～100モル%が好ましい。50モル%未満であると、オキシアルキレン基から形成される基の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、60～100モル%であり、更に好ましくは、70～100モル%であり、特に好ましくは、80～100モル%であり、最も好ましくは、90～100モル%である。

【0029】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）では更に、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、例えば、0～300とすることが好ましい。300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）の重合性が低下するおそれがある。より好ましくは、0.3～270であり、更に好ましくは、0.5～250であり、特に好ましくは、1～220であり、最も好ましくは、2～200である。ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数がこのような範囲を外れると、セメント組成物等の流動性を優れたものとするポリカルボン酸系共重合体の作用効果が十分に発揮されないおそれがある。なお、上記平均付加モル数とは、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）が有するオキシアルキレン基により形成される基1モル中において付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値、又は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）を形成することになるポリアルキレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子1モルに対して付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。また、上記平均付加モル数が0であるポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、オキシアルキレン基を有しないものとなる。

【0030】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）の重量平均分子量としては、例えば、1000～500000であることが好ましい。より好ましくは、3000～300000、更に好ましくは、8000～200000、より更に好ましくは、10000～100000、特に好ましくは、15000～80000である。

【0031】

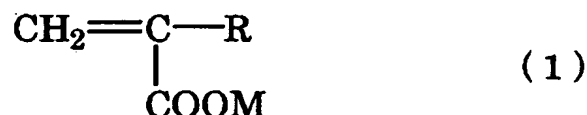
本発明における不飽和カルボン酸系単量体（B）は、重合性不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が挙げられる。

上記不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオ

ンを形成しうる基とを1つずつ有する単量体であれば特に限定されず、例えば、下記一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。

【0032】

【化2】



【0033】

上記一般式(1)中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。

上記一般式(1)のMにおける金属原子としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価の金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子；アルミニウム、鉄等の三価の金属原子等が挙げられる。また、有機アミン基としては特に限定されず、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が挙げられる。更に、アンモニウム基であってもよい。このような不飽和モノカルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。これらの中でも、セメント分散性能の向上の面から、メタクリル酸；その一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を用いることが好ましく、不飽和カルボン酸系単量体(B)として好適である。

【0034】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、又は、それらの無水物が挙げられる。

上記不飽和カルボン酸系単量体(B)としては、これらの他にも、不飽和ジカル

ボン酸系単量体と炭素数 1 ～ 2 2 個のアルコールとのハーフエステル、不飽和ジカルボン酸類と炭素数 1 ～ 2 2 のアミンとのハーフアミド、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2 ～ 4 のグリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数 2 ～ 4 のグリコールとのハーフアミド等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

本発明におけるポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) は、重合性不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレングリコールエステル系単量体や不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物等が挙げられる。

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が挙げられ、中でも、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルが好適である。

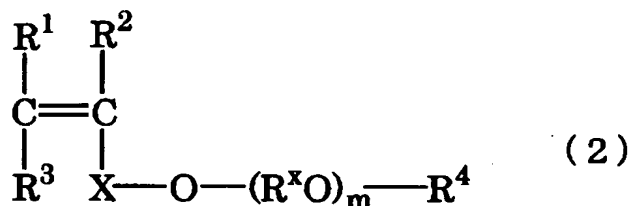
【 0 0 3 6 】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、不飽和基を有するアルコールにポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、

(メタ)アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、イソブレンアルコール(3-メチル-3-ブテン-1-オール)アルキレンオキシド付加物、3-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。このような不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

【化3】



【0038】

上記一般式(2)中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 R^4 は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 R^{X} は、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。 m は、 $\text{R}^{\text{X}}\text{O}$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 X は、炭素数1～5の二価のアルキレン基又はビニル基の場合、 X に結合している炭素原子、酸素原子同士が直接結合していることを表す。

【0039】

上記一般式(2)における $-(\text{R}^{\text{X}}\text{O})-$ で表されるオキシアルキレン基が同一の不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物に2種以上存在する場合には、 $-(\text{R}^{\text{X}}\text{O})-$ で表されるオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

【0040】

上記 $-(\text{R}^{\text{X}}\text{O})-$ で表されるオキシアルキレン基は、炭素数2～18のアルキレンオキシド付加物であるが、このようなアルキレンオキシド付加物の構造は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等のアルキレンオキシドの1種又は2種以上により形成される構造である。このようなアルキレンオキシド付加物の中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物であることが好ましい。

【0041】

上記 $\text{R}^{\text{X}}\text{O}$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である m は、1～300の数である。 m が300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。 m の好ましい範囲としては、2以上であり、また、 $-(\text{R}^{\text{X}}\text{O})_m-$ の中で、

オキシエチレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。mが2未満であったり、オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。mの範囲としては、好ましくは、3～280、より好ましくは、5～250、更に好ましくは、10～250であり、特に好ましくは、20～150である。また、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、好ましくは、3～280、より好ましくは、10～250であり、更に好ましくは、20～150である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

【0042】

上記 R^4 は、炭素数が20を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。 R^4 の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1～20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数1～10、更に好ましくは、炭素数1～3、特に好ましくは、炭素数1～2の炭化水素基である。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、炭素数5～20の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数5～10の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0043】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、上述した物であれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-メチル-2-プロペニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（2-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-3-ブテニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（3-メチル-2-ブテニル）エーテル、

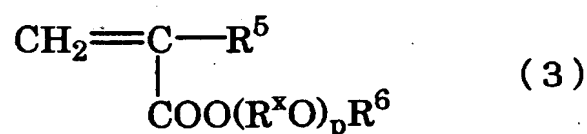
レングリコールモノ (2-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル等が挙げられる。

【0044】

上記 (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステルとしては、例えば、下記一般式 (3) で表される化合物であることが好ましい。

【0045】

【化4】



【0046】

上記一般式(3)中、 R^5 は、水素原子又はメチル基を表す。 R^X は、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。 p は、 R^XO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、2～300の数である。

上記一般式(3)における $-(R^XO)-$ で表されるオキシアルキレン基、 R^XO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である p としては、一般式(2)と同様である。また、(メタ)アクリル酸とのエステル結合部分にエチレンオキシド部分が付加していることが(メタ)アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。

【0047】

上記 R^XO で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である p は、2～300の数である。 p が300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。 p の好ましい範囲としては、2以上であり、また、 $-(R^XO)_p-$ の中で、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。 p が2未満であったり、オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。 p の範囲としては、好ましくは3～280、より好ましくは5～250、更に好ましくは10～200、特に好ましくは20～150である。また、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、好ましくは5～250より好ましくは、10～200であり、更に好ましくは、20～150である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

【0048】

上記 R^6 は、炭素数が30を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。 R^6 の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1～20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数1～10、更に好ましくは、炭素数1～3、特に好ましくは、炭素数1～2の炭化水素基である。また、優れた材料分離防止性能の発現や、セメント組成物中に連行される空気量を適度なものとするためには、

炭素数 5 ～ 2 0 の炭化水素基とすることが好ましい。より好ましくは、炭素数 5 ～ 1 0 の炭化水素基である。炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基が好ましい。これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【 0 0 4 9 】

上記（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルとしては、上述したものであれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 1 ～ 3 0 の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数 3 ～ 3 0 の脂環族アルコール類、（メタ）アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の炭素数 3 ～ 3 0 の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数 2 ～ 1 8 のアルキレンオキシド基を 1 ～ 3 0 0 モル付加したアルコキシポリアルキレングリコール類と、（メタ）アクリル酸とのエステル化物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

上記エステル化物としては、例えば、以下に示す（アルコキシ）ポリエチレングリコール（ポリ）（炭素数 2 ～ 4 のアルキレングリコール）（メタ）アクリル酸エステル類等が挙げられる。

メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エ

トキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【 0 0 5 1 】

ブトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘキソキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【 0 0 5 2 】

ヘプトキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクトキ

シポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0053】

デカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、デカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、デカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、デカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ウンデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ウンデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0054】

トリデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリデカナ

ノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、テトラデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、テトラデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペンタデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ペンタデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

【0055】

ヘキサデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘキサデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、オクタデカナノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ {

ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0056】

ノナデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

【0057】

上記（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルとしては、上記一般式（2）で表される化合物の他にも、例えば、フェノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、フェノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポ

リエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 5 8 】

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルの他にも、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノマレイン酸エステル、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールジマレイン酸エステル等が挙げられる。このような単量体としては、例えば、以下のもの等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

炭素数 1 ～ 2 2 個のアルコールや炭素数 1 ～ 2 2 のアミンに炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレンを 1 ～ 3 0 0 モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2 ～ 4 のグリコールの平均付加モル数 2 ～ 3 0 0 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類等。

【 0 0 6 0 】

本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成する単量体成分は、更に、必要に応じて、上記単量体（A）、（B）及び（C）以外のその他の単量体（D）を含んでもよい。その他の単量体（D）としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 1 】

スチレン、ブロモスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；
 1, 3-ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のジエン類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等の（メタ）アクリル酸エステル類；ヘキセン、ヘプテン、デセン等の α -オレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類等。

【 0 0 6 2 】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 1 ～ 2 2 個のアルコールとのジエステル、上記不飽和ジカルボン酸類と炭素数 1 ～ 2 2 のアミンとのジアミド、上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2 ～ 4 のグリコールとのジエステル。

【 0 0 6 3 】

ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩。

【 0 0 6 4 】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド類；アリルアルコール等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリ

レート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類。

【 0 0 6 5 】

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチルエチル（メタ）アクリレート、メトキシプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート化合物類。

【 0 0 6 6 】

次に、本発明における単量体成分の共重合方法について以下に説明する。

上記共重合方法としては、例えば、単量体成分と重合開始剤とを用いて、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ特に限定されず、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビスー2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のパーオキシド等が挙げられる。また、促進剤として、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物等を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 6 7 】

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。このような連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカ

ンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行うことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、 n -ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体成分及び得られるポリカルボン酸系共重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

【0069】

上記共重合方法において、単量体成分や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては特に限定されず、例えば、反応容器に単量体成分の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に単量体成分の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体成分を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法、反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が挙げられる。このような方法の中でも、得られる共重合体の分子量分布を狭く（シャープに）することができ、セメント組成物等の流動性を高める作用であるセメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい。

【0070】

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められ特に限定されず、例えば、共重合温度としては、通常0～150℃であることが好ましい。より好ま

しくは、40～120℃であり、更に好ましくは、50～100℃であり、特に好ましくは、60～85℃である。

上記共重合方法により得られる共重合体は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては特に限定されず、例えば、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等を用いることが好ましい。

【0071】

上記共重合方法では、上記不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率を0～60mol%として単量体成分の共重合を行うことが好ましい。不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率は、不飽和カルボン酸系単量体（B）の全モル数を100mol%としたときに、塩を形成している不飽和カルボン酸系単量体（B）のmol%で表されることになる。不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率が60mol%を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる共重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、0～50mol%であり、更に好ましくは、0～40mol%、更に好ましくは、0～30mol%であり、特に好ましくは、0～20mol%であり、最も好ましくは、0～10mol%である。

【0072】

上記不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率を0～60mol%として共重合を行う方法としては、例えば、全て酸型である不飽和カルボン酸系単量体（B）、すなわち全ての不飽和カルボン酸系単量体（B）において上記一般式（1）におけるMが水素原子であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、不飽和カルボン酸系単量体（B）をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するとき中和率を0～60mol%としたものを共重合に付することにより行う方法等が挙げられる。

【0073】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述したように単量体成分を共重合してなるが、このような共重合体の分子量としては特に限定されず、例えば、ゲルバ

ーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算での重量平均分子量（Mw）としては、例えば、500～500000であることが好ましい。500未満であると、ポリカルボン酸系共重合体の減水性能が低下するおそれがあり、500000を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは、5000～300000であり、最も好ましくは8000～100000の範囲である。なお、本明細書中、共重合体の重量平均分子量は、下記GPC測定条件により測定される値である。

【0074】

本発明の共重合体を含めて、セメント添加剤の分析を行う場合、①全く処理を行わずに分析を行う方法②残存モノマー等の低分子量物、消泡剤等の非水溶性物質を除去した後に分析を行う方法がある。ポリマーの精製方法としては特に限定されるものではないが、例えば下記に示す方法がある。

【0075】

ポリマーの精製条件

ポリマーの精製条件1

1. NaOH 30重量% aq. を用いて完全中和（pH 11～12）する。
2. セメント添加剤（ポリマー水溶液）をエバポレーターで濃縮後、50℃の真空乾燥器で乾固させる。
3. 得られたものを、溶剤（ジエチルエーテル、石油エーテル等）で、ソックスレイ抽出し、可溶分と不溶分に分離する。
4. 不溶分を約40～50重量%の溶液にし透析又は限外濾過で残存モノマー等の低分子量成分を取り除く。GPCの残存モノマーの分子量により分画分子量は使分ける。（1000、3500、8000）

【0076】

ポリマーの精製条件2

セメント添加剤を限外濾過膜Mw 6000で限外濾過する。

限外濾過膜出口圧力と限外濾過膜入口圧力が0.01MPa以上になるようにポリマー溶液の循環速度を調整する。

濾液濃度：0.1～10重量％に調整

終点：NMR、液体クロマトグラフィー等で残存モノマーが除去できたことを確認する。

限外濾過装置

フナコシ：FILTRATION SYSTEM PS-24001

ペンシル型モジュール（旭化成工業社製）

型式：AIP-0013

材質： 中空糸膜：ポリアクリロニトリル（PAN）

ハウジング：ポリスルフォン

接着剤：エポキシ樹脂

仕様： 膜内径（mm）：0.8mm

使用膜本数（本）：100本

有効膜面積（ cm^2 ）：170

公称分画分子量：6000

使用条件：最高使用圧力（kPa）：100

使用可能温度（℃）：50

使用可能pH範囲：2～10

モジュール寸法（mm）：20φ×130L

【0077】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述したように単量体を共重合してなるが、このような共重合体又はセメント添加剤の固形分に対してのTCAV（総カルボン酸酸価）としては特に限定されず、例えば、3～900mg KOH/gであることが好ましい。3mg KOH/g未満であると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が遅くなり、減水性能の発現に時間を要したり、減水性能が低下するおそれがあり、900mg KOH/gを超えると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が速くなりすぎるため、セメント粒子が凝集し減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは5～500mg KOH/g、更に好ましくは10～400mg KOH/g、より更に好ましくは15～300mg KOH/g、特に好ましくは20～200mg KOH/g

、最も好ましくは25～150mg KOH/gの範囲である。なお、本明細書中、TCAVは、下記TCAV（総カルボン酸酸価）測定条件により測定される値である。

【0078】

また本発明のポリカルボン酸系共重合体のNMR-PEG量としては特に限定されず、例えば、10～99重量%であることが好ましい。10重量%未満であると、セメント粒子を分散させるための分散基量が少ないためセメント粒子の凝集が起こり、減水性能、取扱いの容易性が低下するおそれがあり、99重量%を超えると、ポリカルボン酸系共重合体のセメントへの吸着が遅くなり、減水性能の発現に時間を要したり、減水性能が低下するおそれがある。より好ましくは50～98重量%、更に好ましくは60～97重量%、より更に好ましくは65～95重量%、特に好ましくは70～93重量%、最も好ましくは70～93重量%の範囲である。なお、本明細書中、NMR-PEG量は、下記NMR-PEG量の測定方法により測定される値である。

【0079】

また本発明のポリカルボン酸系共重合体の窒素含有量としては特に限定されず、例えば、0.001～20.0重量%であることが好ましい。0.001重量%未満であると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体の重量%が小さくなり、これを用いたいセメント組成物は取扱いにくいものになるおそれがあり、20重量%を超えると、ポリカルボン酸系共重合体中のアミン量が増大するため、共重合体中のカルボニル基と強く相互作用し、減水性能が低下するおそれがある。より好ましくは0.01～15.0重量%、更に好ましくは0.05～10.0重量%、より更に好ましくは0.01～8.0重量%、特に好ましくは0.5～5.0重量%、最も好ましくは1.0～3.0重量%の範囲である。

【0080】

本発明におけるGPC分子量測定条件、 ^1H -NMR（400MHz、200MHz）測定条件、 ^{13}C -NMR測定条件、IR測定条件、熱分解GC-MASS測定条件、固形分の測定条件、NMR-PEG量の測定条件を以下に示す。

【0081】

GPC分子量測定条件

使用カラム：東ソー社製TSK guard column SWXL+TSK ge

1 G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水100999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に30%水酸化ナトリウム水溶液でpH 6.0に調整した溶離液を用いる。

溶離液流速：0.8mL/sec

カラム温度：35℃

標準物質：ポリエチレングリコール、重量平均分子量(Mw) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470。

検出器：日本Waters社製 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 2.18
【0082】

<¹H-NMR測定条件(400MHz)>

機種：varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ：4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核：水素核(共鳴周波数400.0)

測定条件：90度パルス 22.5μsec (45度パルスを照射)

待ち時間 3.0sec

積算回数 16回

【0083】

<¹H-NMR測定条件(200MHz)>

機種：varian社製 geminin2000 (200MHz)

プローブ：CHスウィッチャブルプローブ

観測核：水素核(共鳴周波数 199.9)

測定条件：90度パルス 10μsec (45度パルスを照射)

待ち時間 1.25秒

積算回数 16回

【0084】

< ^{13}C -NMR測定条件>

機種：varian社製 Unity plus (400MHz)

プローブ：4核オートスウィッチャブルプローブ

観測核：炭素核（共鳴周波数 100.6）

測定条件：90度パルス 15.1 μsec (90度パルスの1/3を照射)

^1H パルス出力 38dB

待ち時間 0.939sec

積算回数 25000回

【0085】

<IR測定条件>

機種：BIO-RAD社製 FT-IR

測定方法：ゲルマニウム板薄膜形成法

5%の共重合体水溶液をゲルマニウム板に1滴（約0.03mL）落とす。

真空乾燥機（デシケーターに減圧ポンプを接続してもよい）で水分を除去する（25℃、0.001MPa以下、10分以上）。

【0086】

<TCaV（総カルボン酸酸価）測定条件>

機種：平沼産業社製 自動滴定装置 COM-550

0.1mol/L 水酸化ナトリウム 和光純薬工業社製 容量分析用試薬 fn（ファクター）

0.1mol/L 塩酸 和光純薬工業社製 容量分析用試薬

溶媒：イオン交換水／アセトニトリル＝50／50容積%

①100mLのビーカーにセメント添加剤を有姿で1g（固形分換算で0.2～0.5g）精秤する（W g）（小数点以下4桁まで）。

②溶媒50mLで希釈する。

③上記塩酸水溶液5mLを添加しpHが3以下（好ましくは2.5以下）になっているのを確認後、上記水酸化ナトリウム水溶液で電位差滴定を行う。

④第1変曲点から第2変曲点までに必要な水酸化ナトリウム量（V mL）を求

める。

f_n : 0.1 mol/L 水酸化のファクター

NV (重量%) : セメント添加剤の固形分濃度

$TCV = (V \times 0.1 \times f_n \times 56.11) / (W \times NV)$ mg KOH/g
【0087】

<熱分解GC-MASS測定条件>

熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析

機種: 日立製作所社製 N-5000 四重極型

カラム: GL science社製 DB-1 (0.25 mm × 30 m × 0.25 μm)

Curie Point Pyrolyzer測定法 590℃

昇温プログラム: 50℃ (Hold 5 min) - (5℃/min) - 150℃ - (10℃/min) - 250℃ (Hold 5 min)

【0088】

<固形分の測定条件>

アルミカップにセメント添加剤を約0.5 g精秤する。窒素気流下130℃の乾燥機で1時間加熱後、アルミカップを取り出し、デシケーターの中で10分間冷却し、重量を測定する。はかり取ったセメント添加剤の重量と加熱後に残った重量から固形分を計算する。

【0089】

<NMR-PEG量の測定方法>

^1H -NMR (200 MHz) で観測される3.3~4.2 ppmピーク (メトキシポリエチレングリコールメタクリレートの $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ と同じ位置に現われるピーク) の重量%を求める。

測定の概要: ポリマーと内部標準物質 (トリオキサン) の重量比・NMR積分比からポリマーに含まれる3.3~4.2 ppmピークの重量%を検量線を用いて求める。

ポリマーの調整: 透析等で残存モノマーを除去し、減圧乾燥機で水分が0.1重量%以下になるまで乾固させる。NMRで4.9~5.2 ppmに他のピークが

現われないように精製する。

トリオキサン：和光純薬工業社製 1 級 水分が 0. 0 5 重量%以下に調整する。

水分測定方法：カールフィッシャー法

検量線物質：ポリマー A 又はメトキシポリエチレングリコールメタクリレート

全重量中の $-OCH_2CH_2-$ の重量比を求めておく。

上記ポリマー A：「新中村化学社製、M-90G/メタクリル酸ナトリウム=70/30 重量%、Mw 20000~30000」。開始剤、連鎖移動剤、残存モノマー、原料純度等を正確に求め、全重量中の $-OCH_2CH_2-$ の重量比率を求めておく。

重量：0. 1 mg まで精秤する。

【0090】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤の成分として好適に用いることができるものである。セメント混和剤は、セメント組成物等に混和することができる剤、すなわちセメント添加剤等を含んでなる剤を意味する。本発明のポリカルボン酸系共重合体を主成分として含むセメント混和剤は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0091】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤を構成するセメント添加剤の主成分として好適に用いることができるものである。本発明のポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤もまた本発明の 1 つである。

【0092】

カルシウム移送値が 10~900 mPa・s 及び/又はセメント動作係数が 0. 05~0. 9 であるセメント添加剤は、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすいセメント組成物を提供できるものであり、このようなセメント添加剤もまた本発明の 1 つである。

【0093】

本明細書中におけるカルシウム移送値、セメント動作係数の測定方法については下記で説明する。

<セメント動作係数の測定方法>

試薬・機器条件

普通ポルトランドセメント (JIS R 5210) : 太平洋セメント社製

消泡剤 : オキシアルキレン系消泡剤 ノニルオキシポリプロピレングリコールポリエチレングリコール (プロピレンオキサイドの平均付加モル数20個、エチレンオキサイドの平均付加モル数3個)

セメント添加剤の固形分換算の添加量に対して0.5重量%使用

セメント強さ試験用標準砂 : JIS R 5201

モルタルミキサー : ホバート社製 N-50 容量5L

回転1 : 自転139rpm、公転61rpm

回転2 : 自転285rpm、公転125rpm

スパチュラ : ステンレス製 図1参照

テラオカ社製ニューデスカップ (300mL) : 図2参照

ヘリパス回転粘度計 : BROOKFIELD DV-II/スピンドルA91/1
0回転

セメント添加剤の添加量 : すべて固形分換算の添加量。

【0094】

空気量測定方法 : 500mLのメスシリンダーにモルタルを約450mL入れ、体積と重量を測定する。用いたセメント、砂、イオン交換水の密度から空気量を計算する。

【0095】

測定方法

25℃に調温された、普通ポルトランドセメント1080g、セメント強さ試験用標準砂1350gをモルタルミキサーに入れ、回転1で10秒間攪拌した後、所定量のセメント添加剤と消泡剤を添加したイオン交換水270g (25℃)を追加し、回転1で更に3分間攪拌し、引き続き回転2で2分間攪拌し、混合物Cを得る。

【0096】

混合物Cすべてをプラスチック製の円筒容器 (容量1.2L、下部直径90mm

、上部直径110mm、高さ140mm)に入れ、混練終了してから1分20秒後にスパチュラを用いて5秒間で右に5回、左に5回練り返す。ステンレス板に置いたミニスランプコーン(上部内径50mm、下部内径100mm、高さ150mmの中空容器)に3分の一の混合物Cを詰めて、らせんをえがくように25回ガラス棒で突く。更に3分の一も同様に詰めて詰めた分だけガラス棒で25回らせんを描くように突く。同様に残り3分の一も詰める。混練開始からトータル10分後になる時間に、このミニスランプコーンを垂直に持ち上げ、ステンレス板に広がった混合物Cの「最大長さ」と「それに垂直方向長さ」について測定し、この2つの値の平均値をフロー値(mm)とする。

【0097】

普通ポルトランドセメントに対するセメント添加剤の添加量(固形分換算)を変化させ、空気量が2.0~4.0容積%でフロー値を200~205mmにするために必要なセメント添加剤の添加量を求める(このときの添加量を標準添加量と規定する)。空気量が2.0~4.0容積%の範囲をはずれた場合、消泡剤量を0.5重量%から変化させて、フロー値、空気量が両方とも規定の範囲になる消泡剤とセメント添加剤の添加量を求める。

【0098】

次に、25℃に調温された普通ポルトランドセメント600gをモルタルミキサーに入れ、回転1で10秒間攪拌した後、先ほど求めた標準添加量のセメント添加剤と消泡剤を添加したイオン交換水150g(25℃)を加え、50秒間混練した後混練を一旦停止し、モルタルミキサー壁に付着したセメントペーストの掻き落としを30秒間行う。そして回転1で更に3分40秒間混練し、混合物Dを得る。

【0099】

混合物Dすべてをテラオカ社製ニューデスカップ(300mL)に入れ、スパチュラを用いて60秒間で右に30回、左に30回攪拌し、セメントペーストを均一に分散させる。

ヘリパス回転粘度計(スピンドルの位置を175mLの目盛りの位置に調整=底から3.8cm)にて、混合物Dの機械練りを開始してからトータル10分後に

なる時間に粘度測定を開始する。粘度測定開始から1分後の粘度を粘度 μ (d) とする。

【0100】

(セメント添加剤と消泡剤を抜き) 混合物Dと同様の手法で、普通ポルトランドセメント600gとイオン交換水240gを、モルタルミキサーに入れ攪拌し、混合物Eを得る。上記混合物Dと同様に粘度を測定し、1分後の粘度 μ (e) を得る。

粘度 μ (d) / 粘度 μ (e) をセメント動作係数とする。

【0101】

<カルシウム移送値の測定方法>

試薬・機器条件

炭酸カルシウム：日本粉化工業社製 SS # 80

水酸化カルシウム：和光純薬工業社製

豊浦硅砂：豊浦硅石鉱業社製

モルタルミキサー：ホバート社製 N-50 容量5L

回転1：自転139rpm、公転61rpm

回転2：自転285rpm、公転125rpm

スパチュラ：ステンレス性 図1参照

テラオカ社製 PACK-ACE (600mL)

ホモミキサー：1000rpm 図3参照

B型粘度計：回転数6rpm、ローターNo. 2、ローターをセットしてから30秒後に回転開始。

セメント添加剤の添加量：すべて固形分換算の添加量。

【0102】

測定方法

25℃に調温された、炭酸カルシウム300g、水酸化カルシウム0.3g、豊浦硅砂250gをモルタルミキサーに入れ回転1で30秒間攪拌した後、所定量のセメント添加剤を添加したイオン交換水75g (25℃) を追加し、回転2で更に5分間攪拌し、混合物Aを得る。

【0103】

混合物Aすべてをプラスチック製の円筒容器（容量1.2L、下部直径90mm、上部直径110mm、高さ140mm）に入れ、イオン交換水添加から30分後と58分後にスパチュラを用いて30秒間で右に15回、左に15回攪拌する。

【0104】

ステンレス板に置いた直径55mm、高さ50mmの中空円筒の容器に混合物Aを詰め、イオン交換水添加から1時間後にこの円筒容器を垂直に持ち上げ、ステンレス板に広がった混合物の「最大長さ」と「それに垂直方向長さ」について測定し、この2つの値の平均値をフロー値（mm）とする。

【0105】

炭酸カルシウムに対するセメント添加剤の添加量（固形分換算）を変化させ、フロー値を160mmにするために必要なセメント添加剤の添加量を求める（この添加量をカルシウム標準添加量と規定する）。

【0106】

続いて、25℃に調温された炭酸カルシウム300gとカルシウム標準添加量のセメント添加剤を添加したイオン交換水75g（25℃）を、テラオカ社製PACK-ACE（600mL）（上部直径87mm下部直径80mm高さ120mmのプラスチック製円筒容器）に入れ、ステンレス棒（幅9mm厚み2mm）を使って3分間で右に90回、左に90回攪拌し、更に9分間ホモミキサーで攪拌し、混合物Bを得る。

【0107】

混合物Bを100mLスクリー管（直径35mm・高さ100mmのガラス容器）に移す直前まで恒温水槽で25℃に調温し、100mLスクリー管に移す直前にステンレス棒（幅9mm厚み2mm）を使って3分間で右に180回、左に180回攪拌し、沈降している炭酸カルシウムを十分に分散させる。混合物Bを100mLスクリー管の高さ80mmのところまで入れ、ホモミキサーで攪拌開始から60分後にB型粘度計で混合物Bの粘度を測定し、回転開始から180秒後の指示値をカルシウム移送値とする。

【0108】

上記セメント添加剤では、カルシウム移送値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及び／又はセメント動作係数が $0.05 \sim 0.9$ である。

上記セメント動作係数が 0.9 を超えるセメント添加剤を使用したセメント組成物は、作業性が悪く、取扱いにくくなる。またセメント動作係数が 0.05 より低いセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメントペーストと骨材（砂・石）が分離し易く、ブリージング水が多く、取り扱いにくくなる。好ましくは $0.05 \sim 0.89$ 、更に好ましくは $0.1 \sim 0.89$ である。

【0109】

上記カルシウム移送値が $900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超えるセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメント組成物の粘性が高くなり、取扱いにくくなる。またカルシウム移送値が $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より低いセメント添加剤を使用したセメント組成物は、セメント組成物の粘性が低く、セメントペーストと骨材（砂・石）が分離し易く、ブリージング水が多く、取り扱いにくくなる。好ましくは $10 \sim 850 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $10 \sim 800 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましくは $10 \sim 750 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特に好ましくは $50 \sim 700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、最も好ましくは $10 \sim 650 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

【0110】

上記カルシウム移送値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及び／又はセメント動作係数が $0.05 \sim 0.9$ であるセメント添加剤の好ましい形態の1つは、上述したポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体成分を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体を含んでなるものである。この場合も、ポリカルボン酸系共重合体の好ましい形態は、上述したのと同様である。すなわち上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、オキシアルキレン基を有することが好ましく、更に、上記単量体成分は、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）を含むことが好ましい。

【0111】

本発明のセメント添加剤について以下に説明する。

上記セメント添加剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメン

ト組成物に加えて用いることができる。

上記セメント組成物としては特に限定されず、例えば、セメント、水、細骨材、粗骨材等を含む通常用いられるものが挙げられる。また、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、液状シリカヒューム、石灰石等の微粉体を添加したものであってもよい。このような、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤を用いるセメント組成物もまた本発明の1つである。

【0112】

上記セメントとしては特に限定されず、例えば、普通、早強、超早強、中庸熟、白色等のポルトランドセメント；アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカヒュームセメント、ハイフローセメント等の混合ポルトランドセメント等が挙げられる。上記セメントのコンクリート 1 m^3 当たりの配合量及び単位水量としては特に限定されず、例えば、高耐久性・高強度のコンクリートを製造するためには、単位水量 $80\sim 185\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比 $=10\sim 70\%$ とすることが好ましい。より好ましくは、単位水量 $100\sim 175\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比 $=10\sim 65\%$ である。

【0113】

上記セメント添加剤のセメント組成物への添加方法及び添加量としては特に限定されず、例えば、添加量としては、本発明のポリカルボン酸系共重合体がセメント重量の全量 100 重量％に対して、 $0.01\sim 10$ 重量％となるようにすることが好ましい。 0.01 重量％未満であると、性能的に不十分となるおそれがあり、 10 重量％を超えると、経済性が劣ることとなる。なお、上記重量％は、固形分換算の値である。

【0114】

上記セメント添加剤は、通常用いられるセメント分散剤と併用することができる。上記セメント分散剤としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げられる。

リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開

平 1 - 1 1 3 4 1 9 号公報に記載の如くアミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系；特開平 7 - 2 6 7 7 0 5 号公報に記載の如く (a) 成分として、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル系化合物と (メタ) アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩と、 (b) 成分として、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／若しくはその加水分解物、並びに／又は、その塩と、 (c) 成分として、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル系化合物と、ポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩とを含むセメント分散剤；特許第 2 5 0 8 1 1 3 号明細書に記載の如く A 成分として、(メタ) アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと (メタ) アクリル酸 (塩) との共重合体、B 成分として、特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C 成分として、特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤；特開昭 6 2 - 2 1 6 9 5 0 号公報に記載の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレン (プロピレン) グリコールエステル若しくはポリエチレン (プロピレン) グリコールモノ (メタ) アリルエーテル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩)、並びに、(メタ) アクリル酸 (塩) からなる共重合体。

【 0 1 1 5 】

特開平 1 - 2 2 6 7 5 7 号公報に記載の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレン (プロピレン) グリコールエステル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩)、及び、(メタ) アクリル酸 (塩) からなる共重合体；特公平 5 - 3 6 3 7 7 号公報に記載の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレン (プロピレン) グリコールエステル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩) 若しくは p - (メタ) アリルオキシベンゼンスルホン酸 (塩)、並びに、(メタ) アクリル酸 (塩) からなる共重合体；特開平 4 - 1 4 9 0 5 6 号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテルとマレイン酸 (塩) との共重合体；特開平 5 - 1 7 0 5 0 1 号公報に記載の如く (メタ) アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩)、(メタ) アクリル酸 (塩)、アルカンジオールモノ (メタ) アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリレート、及

び、分子中にアミド基を有する α 、 β -不飽和単量体からなる共重合体；特開平6-191918号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、並びに、（メタ）アリルスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体；特開平5-43288号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩；特公昭58-38380号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル。

【0116】

特公昭59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体；特開昭62-119147号公報に記載の如くスルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩；特開平6-271347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開平6-298555号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開昭62-68806号公報に記載の如く3-メチル-3-ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩等のポリカルボン酸（塩）。これらセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0117】

上記セメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、上記セメント添加剤と上記セメント分散剤との配合重量の割合は、5～95：95～5であることが好ましい。より好ましくは、10～90：90～10である。

また、上記セメント添加剤は、他のセメント添加剤と組み合わせて用いることもできる。上記他のセメント添加剤としては特に限定されず、例えば、以下に示す様な他の公知のセメント添加剤（材）等が挙げられる。

【0118】

（１）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 β -1, 3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0119】

（２）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合体等。

（３）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ

糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【 0 1 2 0 】

（４）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（５）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（６）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（７）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（８）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【 0 1 2 1 】

（９）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン２-エチルヘキシルエーテル、炭素数 12～14 の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテ

ル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリアルエーテル類；2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、2，5-ジメチル-3-ヘキシ-2，5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【 0 1 2 2 】

（10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（13）金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

【 0 1 2 3 】

（15）A E 剤：樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、A B S（アルキルベンゼンスルホン酸）

、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0124】

（16）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0125】

（17）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（18）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（19）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2-メチル-2,4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

（20）膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0126】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離

低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0127】

上記セメント添加剤は、上述した公知のセメント分散剤やセメント添加剤（材）の他に、セメント組成物の分散性、抑泡制等を向上させるものと併用させてもよい。

上記セメント添加剤や上記セメント分散剤をセメント組成物に加える方法としては特に限定されず、例えば、これらのセメント添加剤やセメント分散剤を混合してセメント混和剤とし、セメント組成物への混入を容易として行うことが好ましい。

【0128】

上記セメント混和剤を加えたセメント組成物は、流動性及び流動保持性が優れることから、減水性と作業性が優れたものとなり、しかも、その硬化物の強度や耐久性が優れたものとなる。従って、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は、超高強度コンクリートに好適に用いることができ、超高強度用減水剤として十分な作用効果を発揮することができることとなる。

【0129】

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、％は、重量％を意味するものとする。

【0130】

実施例 1

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物（ M_w 600 のポリエチレンイミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数 3 で付加した化合物） 5

0 0 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 2 0 °C 以下に冷却した。反応系内を 2 0 °C 以下に保ち、グリシジルメタクリレート 4 4 . 3 部を 1 時間で添加した。添加終了後、2 0 °C 以下で 1 時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体（ポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー）を得た。

【 0 1 3 1 】

実施例 2

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物（Mw 6 0 0 のポリエチレンイミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数 3 で付加した化合物）5 0 0 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 2 0 °C 以下に冷却した。反応系内を 2 0 °C 以下に保ちつつメタクリル酸無水物 5 1 . 2 部を 1 時間で添加した。添加終了後、2 0 °C 以下で 1 時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体（ポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー）を得た。

【 0 1 3 2 】

実施例 3

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 9 8 4 . 3 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0 °C まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 5）6 2 5 . 5 部、メタクリル酸 1 6 6 . 0 部、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー 2 0 8 . 5 部、水 2 5 0 . 0 部及び連鎖移動剤として 3 -メルカプトプロピオン酸 1 5 . 7 部を混合したモノマー水溶液並びに 1 0 . 4 % 過硫酸アンモニウム水溶液 2 0 0 . 0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 0 . 4 % 過硫酸アンモニウム水溶液 5 0 . 0 部を 0 . 5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0 °C に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 7 4 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【 0 1 3 3 】

実施例 4

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 1 7. 2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 5）6 9. 5 部、メタクリル酸 2 5. 2 部、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン E O 付加物マクロマー 2 5. 3 部、水 3 0. 0 部及び連鎖移動剤として 3 -メルカプトプロピオン酸 2. 8 部を混合したモノマー水溶液並びに 1 0. 4 %過硫酸アンモニウム水溶液 2 4. 0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 0. 4 %過硫酸アンモニウム水溶液 6. 0 部を 0. 5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 4 0 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【 0 1 3 4 】

実施例 5

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 4 5 8. 2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3）5 8 1. 7 部、アクリル酸 1 4 9. 5 部、水 2 0 3. 0 部及び連鎖移動剤として 3 -メルカプトプロピオン酸 2 0. 2 部を混合したモノマー水溶液、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン E O 付加物マクロマー 1 9 8. 8 部及び水 1 9 8. 8 部を混合した水溶液、並びに、1 5 %過硫酸ナトリウム水溶液 2 4 8. 0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 5 %過硫酸ナトリウム水溶液 6 2. 0 部を 0. 5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 1 3 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【 0 1 3 5 】

実施例 6

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 4 5 5. 3 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気

気下で 80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 23）539 部、アクリル酸 189.2 部、水 202.9 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 20.8 g を混合したモノマー水溶液、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー 201.9 部及び水 201.9 部を混合した水溶液、並びに、15% 過硫酸ナトリウム水溶液 248 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 15% 過硫酸ナトリウム水溶液 62 部を 0.5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 11000 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0136】

実施例 7

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 117.2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 25）69.5 部、メタクリル酸 25.2 部、実施例 2 で合成したポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー 25.3 部、水 30 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 2.8 部を混合したモノマー水溶液並びに 10.4% 過硫酸アンモニウム水溶液 24.0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 10.4% 過硫酸アンモニウム水溶液 6.0 部を 0.5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 12000 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0137】

実施例 8

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水 984.3 g を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 25）603.9 g、メタクリル酸 187.6 g、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン EO 付加物マクロマー 208.

5 g、水 2 5 0 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 1 8 g を混合したモノマー水溶液並びに 1 0. 4 % 過硫酸アンモニウム水溶液 2 0 0 g を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 0. 4 % 過硫酸アンモニウム水溶液 5 0 g を 3 0 分かけて滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0 °C に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 2 3 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【 0 1 3 8 】

実施例 9

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に、イオン交換水 1 8 7. 3 g 仕込み、窒素雰囲気下、反応系内を 6 5 °C に昇温した後、過酸化水素水の 3 0 % 水溶液 3. 1 g を添加した。そこへ、IPN-2 5 の 8 0 % 水溶液 5 3 2. 0 g、L-アスコルビン酸 1. 2 g、1-オクタチオール 2. 0 g の混合液並びにアクリル酸 7 1. 6 g、イオン交換水 3 6. 8 g の混合液を 3 時間で滴下した。滴下終了後、引き続き 6 5 °C で 1. 5 時間熟成して重合反応を完結させた。そして、この反応液を 3 0 % の水酸化ナトリウム水溶液で $pH = 7$ に調整して、重量平均分子量 3 6 3 0 0 のポリカルボン酸系共重合体の水溶液を得た。

【 0 1 3 9 】

比較例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水 9 9. 7 g を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0 °C まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 5）7 9 g、メタクリル酸 2 1 g、水 2 4. 7 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0. 6 6 g からなるモノマー水溶液を 4 時間、過硫酸アンモニウム 1. 2 g 及び水 2 3. 8 g からなる開始剤水溶液を 5 時間かけて反応容器に滴下した。開始剤水溶液滴下終了後、1 時間引き続いて 8 0 °C に温度を維持し、重合反応を完結させた。反応終了後、3 0 % 水酸化ナトリウム水溶液で $pH 7. 0$ まで中和して、重量平均分子量 2 4 0 0 0 の共重合体を得た。

【 0 1 4 0 】

モルタル調製方法

太平洋普通ポルトランドセメント（商品名、太平洋セメント社製）800 g、豊浦硅砂400 gをモルタルミキサー（商品名：N-50、テスコ社製）により低速回転で30秒間空練りした。次いで、実施例で製造したポリカルボン酸系共重合体又は比較例で製造した共重合体を配合した水180 gを空練りしたセメントと砂との混合物に投入して、高速回転で5分間混練してモルタルを調製した。実施例のポリカルボン酸系共重合体及び比較例の共重合体は、セメント重量に対する固形分重量%が表1に示した値となるように配合した。なお、それぞれのモルタルの調製において、モルタルミキサーによる空練り及び混練条件は均一になるようにした。

【0141】

評価方法

（1）モルタル均一時間

モルタルミキサーによりポリカルボン酸系共重合体や共重合体を配合した水180 gを空練りしたセメントと砂の混合物に投入して高速回転で5分間混練する際にモルタルが均一状態となった時間（秒）を、目視により測定してモルタル均一時間とした。結果を表1に示した。

【0142】

（2）フロー値

調製したモルタルを注水後6分後に、ステンレス板上に置いた直径55 mm、高さ50 mmの中空円筒の容器に詰めた。次いで、この中空円筒の容器を垂直に持ち上げた後、ステンレス板上に広がったモルタルの直径を縦横2方向について測定し、この平均値をフロー値（mm）とした。フロー値は大きいほど流動性が高いことを示している。結果を表1に示した。

【0143】

（3）貫入時間

調製したモルタルをJIS R 5201に規定されているセメントペースト容器に詰め、15分間、75分間静置した後、JIS R 5201に規定されている標準棒を装備したピカー針装置の標準棒の先端をセメントペースト容器に詰めたモルタルに接触させた状態から標準棒を落下させた。標準棒がセメントペー

スト容器の底に到達するまでの時間を貫入時間（秒）とした。貫入時間が大きいほどモルタルの粘性が高いことを示している。結果を表 1 に示した。

【0 1 4 4】

【表 1】

	ポリカルボン酸系共重合体			共重合体
	実施例3	実施例7	実施例8	比較例1
添加量 (重量%／セメント)	0. 53	0. 53	0. 49	0. 32
フロー値 (mm)	190	186	196	192
15分後の モルタル貫入時間(秒)	0. 9	0. 91	0. 44	0. 95
75分後の モルタル貫入時間(秒)	1. 26	1. 3	0. 59	1. 65

【0 1 4 5】

ポリエチレンイミンE O付加物マクロマーを含まない比較例 1 の共重合体とポリエチレンイミンE O付加物マクロマーを含む実施例のポリカルボン酸系共重合体の15分後、75分後のモルタル貫入時間を比較すると、比較例 1 の共重合体では75分後の貫入時間が1. 65秒であるのに対して、実施例のポリカルボン酸系共重合体では0. 59～1. 30秒と非常に貫入時間が短くなっており、比較例 1 の共重合体を用いて調製したモルタルよりもモルタルの粘性が低いことが分かる。ポリエチレンイミンE O付加物マクロマーを含むポリカルボン酸系共重合体にモルタルの粘性を低下させる効果があることがわかる。

【0 1 4 6】

セメント動作係数測定

上記の＜セメント動作係数の測定方法＞に従い、標準添加量・粘度 μ ・セメント動作係数を求めた。

普通ポルトランドセメント Lot. Aを使用した。標準添加量の決定において、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、そのときのフロー値を表 2 に示し、これらの関係を図 4 に示した。また、標準添加量、フロー値、1 分後の粘度及びセメント動作係数を表 3 に示した。

【0147】

【表2】

剤	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)
実施例8の共重合体	0.30	158.5
	0.315	202.0
	0.33	229.0
実施例9の共重合体	0.25	170.5
	0.26	200.0
	0.30	307.5
比較例1の共重合体	0.20	178.0
	0.21	211.5
	0.22	236.0

【0148】

表2において、剤（セメント添加剤）の添加量は、すべてセメントに対する固形分換算の添加量である。

【0149】

【表3】

	標準添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)	1分後の粘度 μ (d) (mPa·s)	セメント動作係数 (μ (d) / μ (e))
実施例8の共重合体	0.315	202	4160	0.722
実施例9の共重合体	0.260	200	2240	0.389
比較例1の共重合体	0.215	204	16300	2.830

【0150】

表3において、混合物Eの混練終了から1分後の粘度 μ (e) は、5760 mPa·sである。

【0151】

普通ポルトランドセメントとしてLot. Bを使用して標準添加量を決定した。標準添加量の決定において、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、そのときのフロー値を表4に示し、これらの関係を図5に示した。また、標準添加量

、フロー値、1分後の粘度及びセメント動作係数を表5に示した。

【0152】

【表4】

剤	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)
実施例8の共重合体	0.31	198.5
	0.32	208.0
	0.34	232.0
実施例9の共重合体	0.26	173.5
	0.28	234.5
比較例1の共重合体	0.21	193.0
	0.22	228.5

【0153】

表4において、剤（セメント添加剤）の添加量は、すべてセメントに対する固形分換算の添加量である。

【0154】

【表5】

	標準添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)	1分後の粘度 μ (d) (mPa·s)	セメント動作係数 (μ (d) / μ (e))
実施例8の共重合体	0.312	200	4960	0.886
実施例9の共重合体	0.269	200	1600	0.286
比較例1の共重合体	0.212	200	12000	2.140

【0155】

表5において、混合物Eの混練終了から1分後の粘度 μ (e) は、5600 mPa·sである

【0156】

2つのLotの普通ポルトランドセメントで比較したところ、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含む実施例8の共重合体のセメント動作係数を比較すると、比較例1の共重合体では2.0以上であるのに対して、実施例8の共重合体で

は 0.9 以下と非常に低くなっている。また、実施例 9 の共重合体についてもセメント動作係数が 0.3 以下と非常に低くなっている。

【0157】

豊浦硅砂のスペックを以下に示す。

豊浦硅砂

標準網 フルイ 300 ミクロン 残分 1 % 以下

標準網 フルイ 106 ミクロン 残分 95 % 以上

単位容積重量 (kg/L) 1.50 以上

粒度 (標準フルイ残分 : %) 及び化学成分を、表 6 及び表 7 に示す。

【0158】

【表 6】

項目	粒度 (標準フルイ残分) %				単位容積重量 (kg/L)
	300 μ m	212 μ m	150 μ m	106 μ m	
例	0.1	50.0	95.7	99.5	1.52

【0159】

【表 7】

化学成分

lg. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
0.5	92.6	3.7	0.7	0.5	0.2

比重 = 約 2.64

【0160】

カルシウム移送値

上記＜カルシウム移送値の測定方法＞に従い、カルシウム標準添加量・カルシウム移送値を求めた。標準添加量の決定において、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、そのときのフロー値を表 8 に示し、これらの関係を図 6 に示した。また、標準添加量及びカルシウム移送値を表 9 に示した。

【0161】

【表 8】

剤	添加量 (重量%/セメント)	フロー値 (mm)
実施例8の共重合体	0.16	97
	0.17	122
	0.18	144
	0.19	163
比較例1の共重合体	0.14	127
	0.15	165
	0.16	182
	0.17	210

【0162】

表 8 において、剤（セメント添加剤）の添加量は、すべてセメントに対する固形分換算の添加量である。

【0163】

【表 9】

	カルシウム標準添加量 (重量%/セメント)	カルシウム移送値 (mPa・s)
実施例1の共重合体	0.188	625
比較例1の共重合体	0.150	1780

【0164】

結果

ポリエチレンイミン E O 付加物マクロマーを含まない比較例 1 の共重合体とポリエチレンイミン E O 付加物マクロマーを含む実施例 8 の共重合体のカルシウム移送値を比較すると、比較例 1 の共重合体では 1 7 8 0 m P a ・ s であるのに対して、実施例 8 の共重合体では 6 2 5 m P a ・ s と非常に低くなっている。

【0165】

モルタルの粘性を示す「75 分後のモルタル貫入時間」と、セメント添加剤の性能である「セメント動作係数」「カルシウム移送値」を比較した。

【 0 1 6 6 】

【 表 1 0 】

	75分後の モルタル貫入時間 (秒)	セメントLot. A セメント動作係数 ($\mu(d)/\mu(e)$)	セメントLot. B セメント動作係数 ($\mu(d)/\mu(e)$)	カルシウム移送値 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
実施例8の共重合体	0.59	0.722	0.886	625
実施例9の共重合体	—	0.389	0.286	—
比較例1の共重合体	1.65	2.830	2.140	1780

【 0 1 6 7 】

ポリエチレンイミンE O付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンE O付加物マクロマーを含む実施例8の共重合体のセメント動作係数とカルシウム移送値を比較すると、比較例1の共重合体ではセメント動作係数が2.0以上、カルシウム移送値が1780 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるのに対して、実施例8の共重合体ではセメント動作係数が0.9以下、カルシウム移送値が625 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ と非常に低くなっている。セメント動作係数・カルシウム移送値が低いほど、生コンクリートの取り扱いやすさの指針となる75分後のモルタル貫入時間が短くなっており、取り扱いやすい生コンクリートを得ることができる。また実施例9の共重合体のセメント動作係数は0.4以上と非常に低く、取り扱いやすい生コンクリートを得ることができる。

【 0 1 6 8 】

実施例8のポリマーの分析

測定条件は特に示さない限り、本明細書中記載の条件に従った。

未精製のポリマーのGPCチャート及びピーク結果を図7に、精製のポリマー(精製品)のGPCチャート及びピーク結果を図8に示す。未精製のポリマーの $^1\text{H-NMR}$ チャートを図9に、精製品の $^1\text{H-NMR}$ チャートを図10に示す。未精製のポリマーの $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを図11に、精製品の $^{13}\text{C-NMR}$ チャートを図12に示す。未精製のポリマーのIRチャートを図13に、精製品のIRチャートを図14に示す。未精製のポリマーのTCAVの測定に使用した電位差滴定曲線を図15に示す。精製品のNMR-PEGの測定に使用した $^1\text{H-NMR}$ チャート図16に示す。

【0169】

<精製条件>

本明細書中記載のポリマーの精製条件2に従った。

<元素分析>

未精製：H 8.5重量%、C 50.8重量%、N 1.1重量%

精製品：H 8.6重量%、C 52.3重量%、N 1.2重量%

ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来のチッソが検出されている。

【0170】

<熱分解GC-MASS>

精製品：メタクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=2\sim4$ ）、1,4-ジオキサン、9-クラウン-3-エーテル、12-クラウン-4-エーテル、モルホリン、4-（2-ヒドロキシエチル）モルホリン、4-（2-アミノエチル）モルホリン等を検出。

精製品にモルホリン及びその誘導体が検出されているため、ポリアルキレンイミンにエチレンオキサイドが付加した官能基が存在しているが確認できることから、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーが共重合していることが確認できる。エトキシエチルメタクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=2\sim4$ ）が検出されていることより、ポリエチレングリコールモノメタクリレートが共重合していることが確認できる。

【0171】

<GPC>

未精製：Mw 12300、Mn 7900、Mp 9300

精製品：Mw 15600、Mn 8900、Mp 13900

精製品には残存モノマーのピークが減少していることが確認できる。

【0172】

<H-NMR>

図9及び図10から、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来の-N-C-H-のピークが確認できる。

【0173】

<C-NMR>

図11及び図12から、ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー由来の窒素原子のとなりの炭素原子に由来するピークが確認できる。アミド基由来のC=Oのピークは見られなかった。

【0174】

<IR>

IRの解析結果を表11に示す。アミド基由来のC=O伸縮振動は見られなかった。

【0175】

【表11】

吸収領域		結合の振動
未精製	精製品	
3371cm ⁻¹	3366cm ⁻¹	OH、NH伸縮振動
2870cm ⁻¹	2869cm ⁻¹	CH伸縮振動
1719cm ⁻¹	1718cm ⁻¹	C=O伸縮振動(エステル)
1568cm ⁻¹	1579cm ⁻¹	C=O伸縮振動(カルボン酸塩)
1454cm ⁻¹	1451cm ⁻¹	CH変角振動
1351cm ⁻¹	—	CH変角振動
1107cm ⁻¹	1110cm ⁻¹	C—O—C伸縮振動(エーテル)
1040cm ⁻¹	1040cm ⁻¹ 付近	NH変角振動

【0176】

<TCAV>

共重合体の固形分：38.5重量%、採取量：1.1256g

第1変曲点から第2変曲点までに必要な水酸化ナトリウム量：13.161mL

初期pH2.60、第1変曲点pH3.50、第2変曲点pH9.94

fn：1.003、TCAV：65.8

【0177】

<PEG-NMR>

精製品の採取重量：0. 0 4 4 1 g

トリオキサン₂の採取重量：0. 0 4 5 5 g

NMRの積分比率 トリオキサン／3. 3～4. 2 p p mピーク：0. 8 7 8 1

重水：1. 2 4 1 3 g

検量線物質：上記明細書中のポリマーA使用

ポリマーA中の $-OCH_2CH_2-$ の重量比率：55. 1 8 0 重量%

作成した検量線 $[Y] = 0. 8 5 1 [X] - 0. 0 0 3 1$

$[X]$ ：NMRの積分比率

$[Y]$ ：重量比 トリオキサン／ポリマーA

(PEG-NMR量) $= 0. 0 4 5 5 \times 0. 5 5 1 8 / 0. 0 4 4 1 / (0. 8 5 1 \times 0. 8 7 8 1 - 0. 0 0 3 1) \times 1 0 0 = 7 6. 5$ 重量%

【0 1 7 8】

【発明の効果】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述の構成よりなるので、セメント混和剤の成分として用いることにより、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等、特に超高強度コンクリートに好適に適用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

セメント動作係数やカルシウム移送値の測定において用いるスパチュラ（ステンレス製）の概念図である。

【図 2】

セメント動作係数やカルシウム移送値の測定において用いるテラオカ社製のニューデスカップ（3 0 0 m L）の概念図である。

【図 3】

カルシウム移送値の測定において用いるホモミキサーのスクリュウ（4 枚羽）の概念図である。

【図 4】

実施例において、セメント動作係数の測定方法に従い標準添加量を決定する際に用いた、普通ポルトランドセメント Lot. A を使用した場合の、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図 5】

実施例において、セメント動作係数の測定方法に従い標準添加量を決定する際に用いた、普通ポルトランドセメント Lot. B を使用した場合の、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図 6】

実施例において、カルシウム移送値の測定方法に従いカルシウム標準添加量を決定する際に用いた、セメントに対する剤（共重合体）の添加量と、フロー値との関係を示すグラフである。

【図 7】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、GPC を測定した結果（未精製品の GPC チャートとピーク結果）である。

【図 8】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、GPC を測定した結果（精製品の GPC チャートとピーク結果）である。

【図 9】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果（未精製品の $^1\text{H-NMR}$ チャート）である。

【図 10】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果（精製品の $^1\text{H-NMR}$ チャート）である。

【図 11】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、 $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果（未精製品の $^{13}\text{C-NMR}$ チャート）である。

【図 12】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、 $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果（精製品の $^{13}\text{C-NMR}$ チャート）である。

【図 1 3】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、I R を測定した結果（未精製品の I R チャート）である。

【図 1 4】

実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、I R を測定した結果（精製品の I R チャート）である。

【図 1 5】

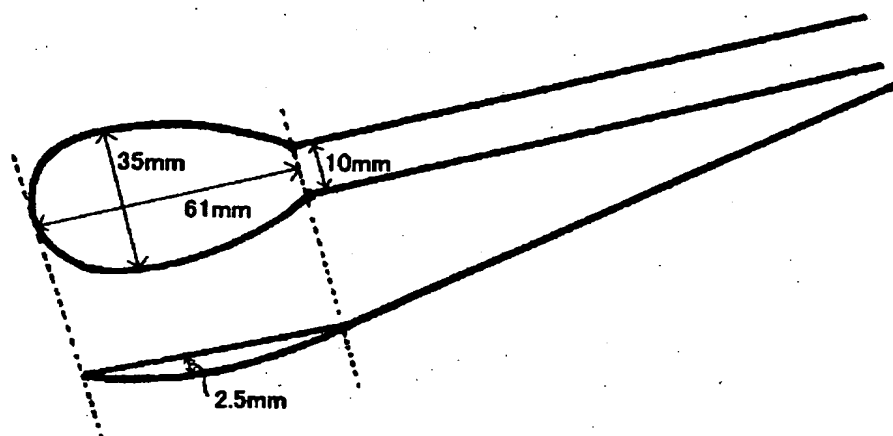
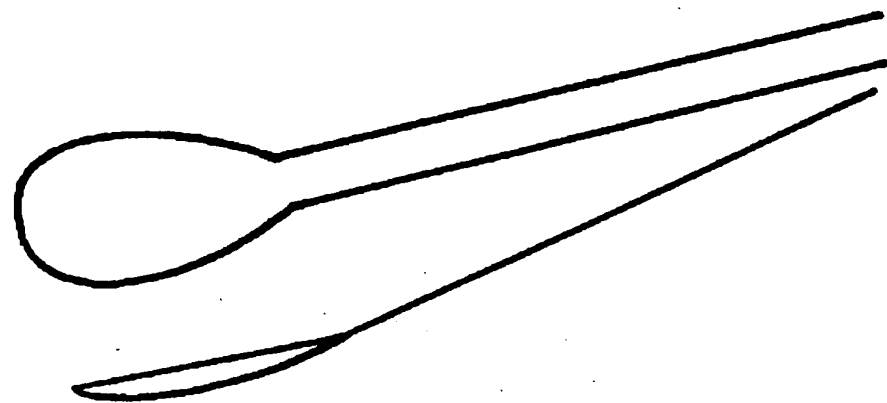
実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製せずに、T C A V 測定条件に従って電位差滴定を行った際の滴定曲線（未精製品の電位差滴定曲線）である。

【図 1 6】

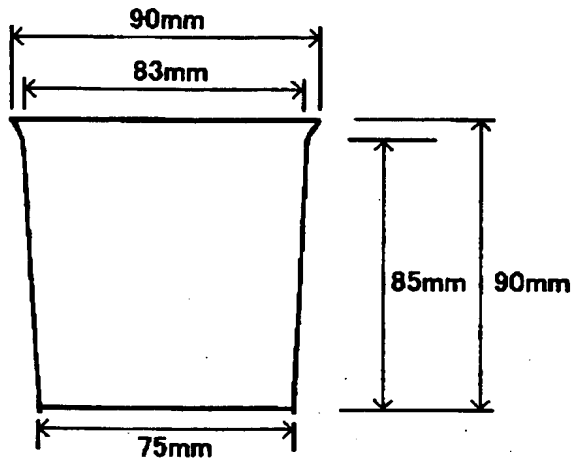
実施例 8 で製造したポリカルボン酸系共重合体を精製し、N M R - P E G 量の測定方法に従って H - N M R を測定した際の、精製品の H - N M R のチャートである。

【書類名】 図面

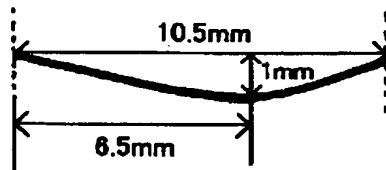
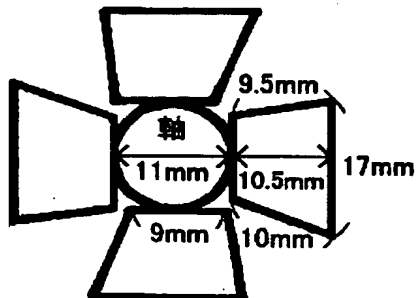
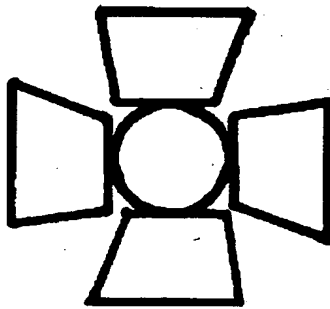
【図1】



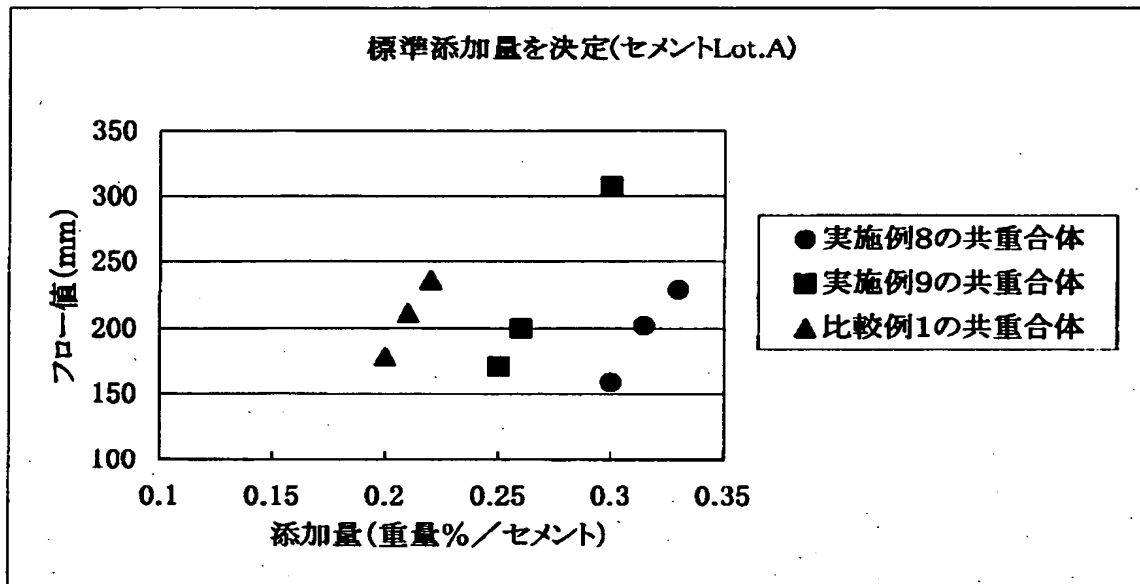
【図 2】



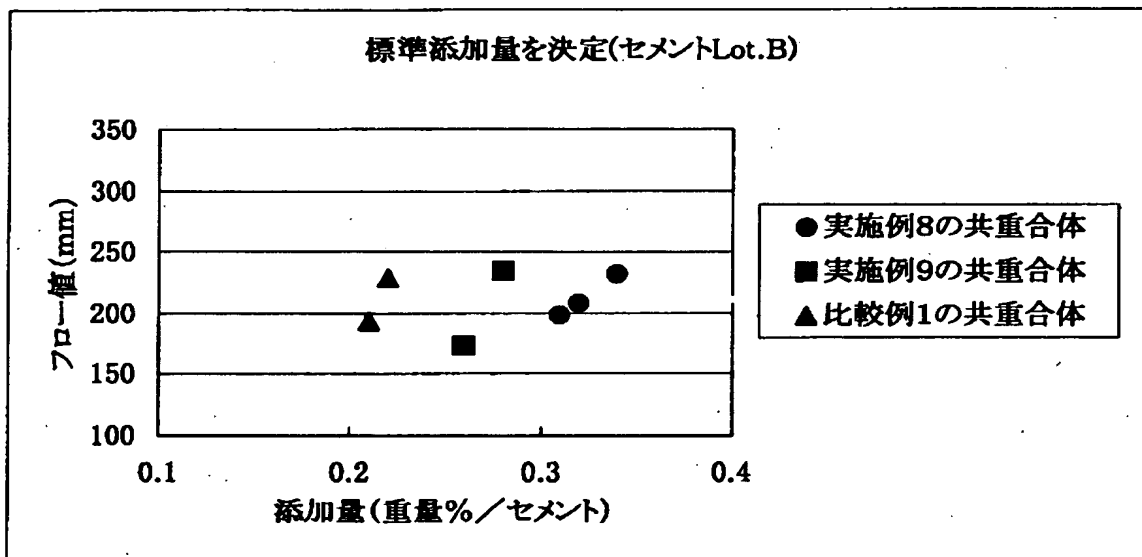
【図 3】



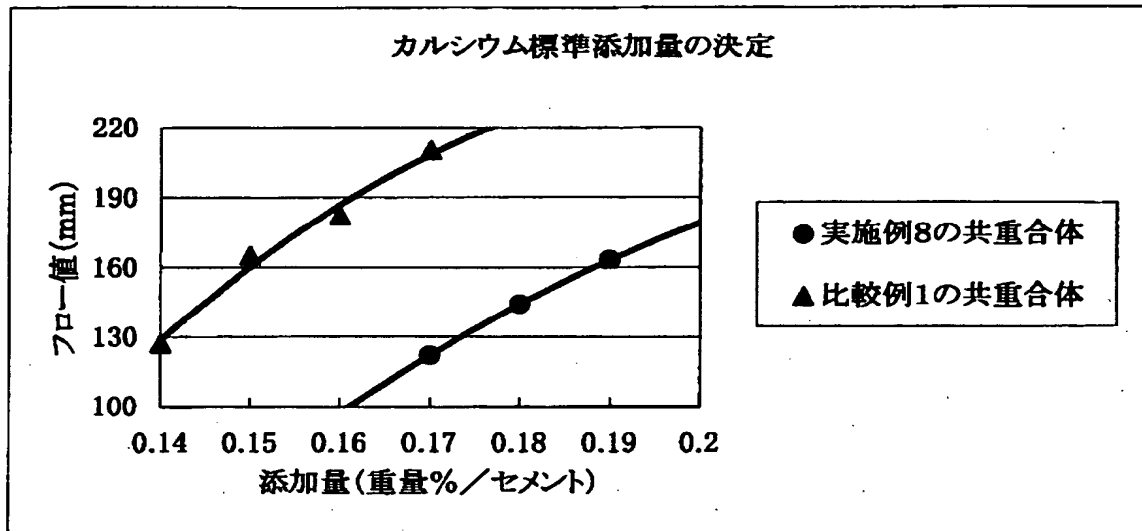
【図 4】



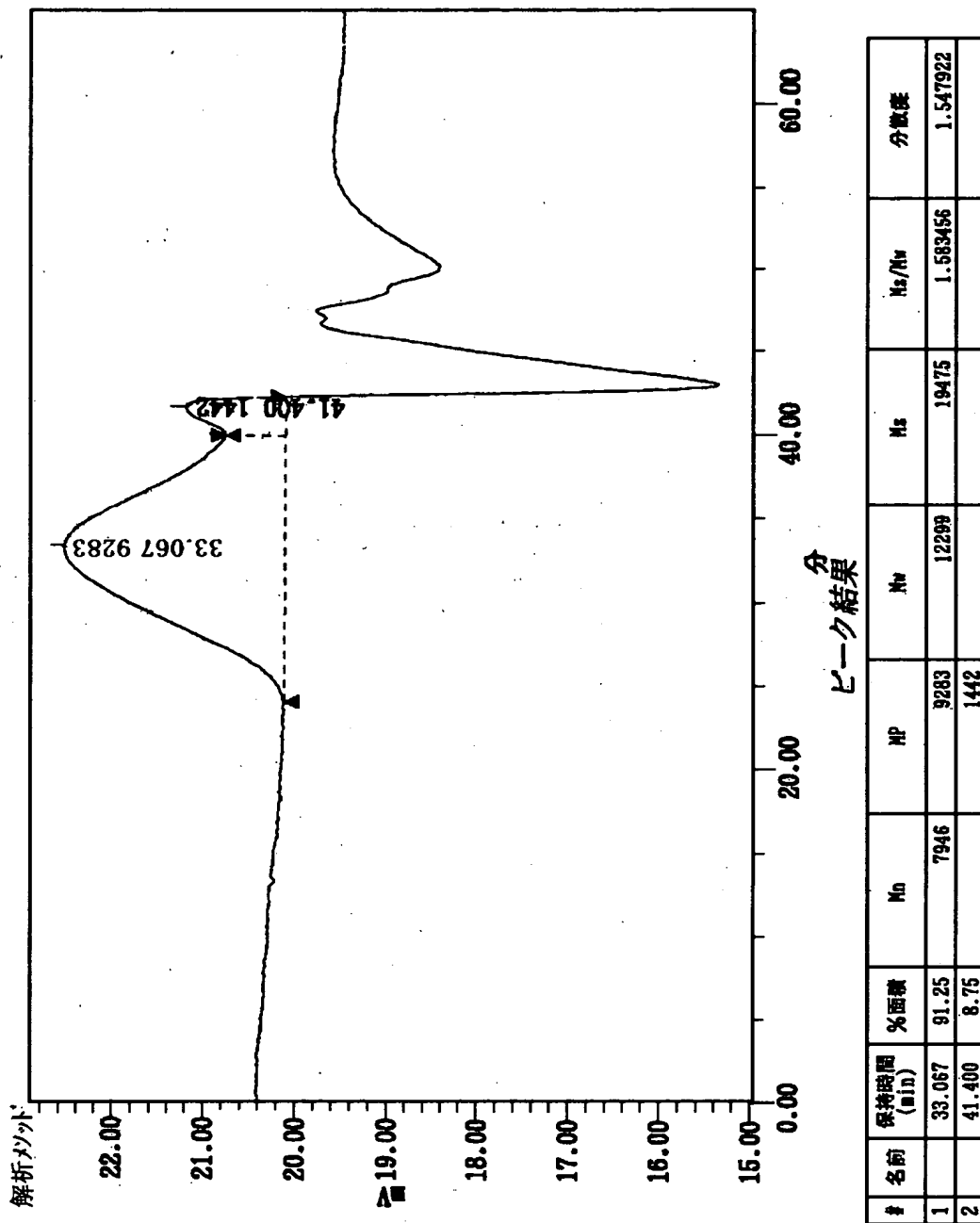
【図 5】



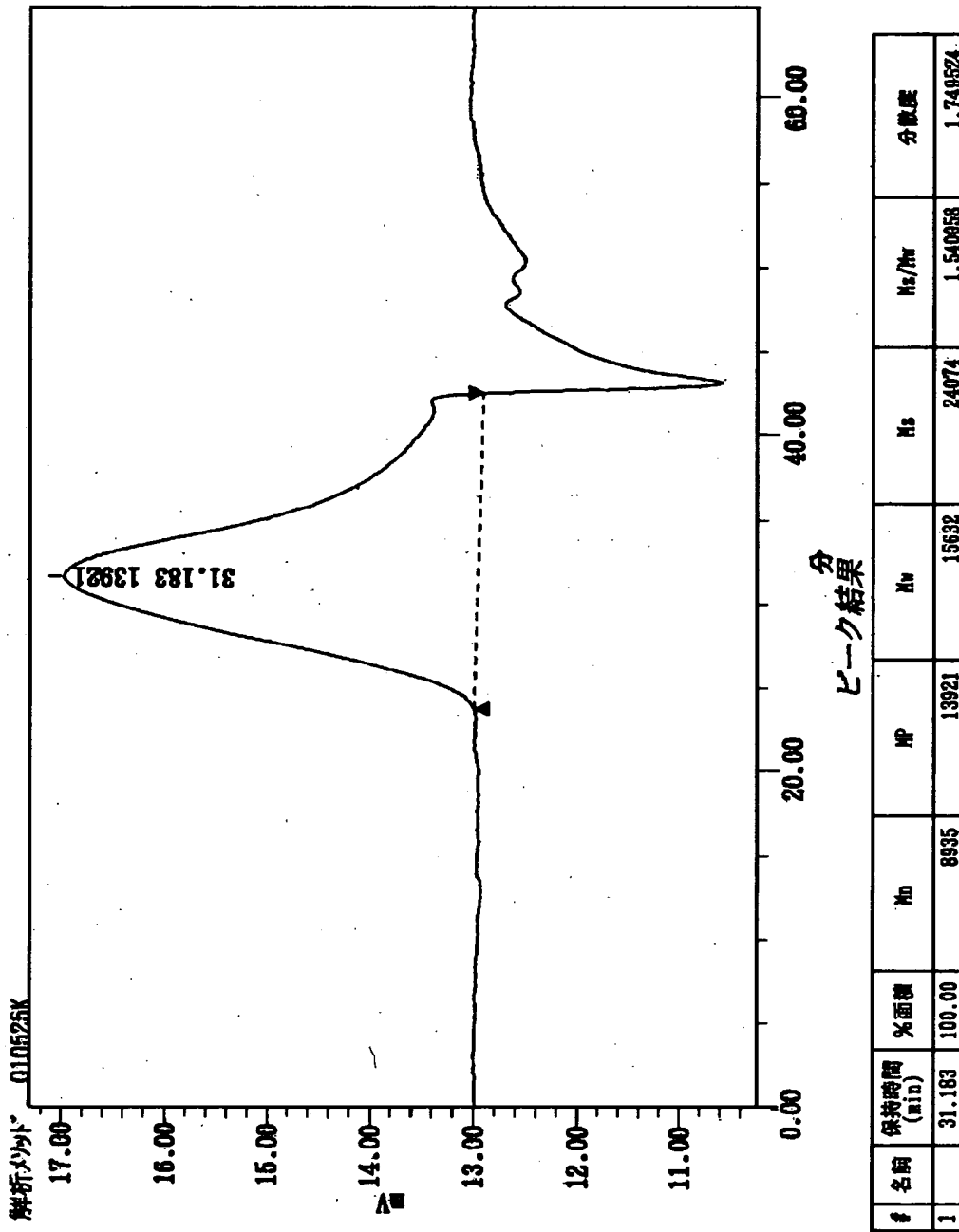
【図 6】



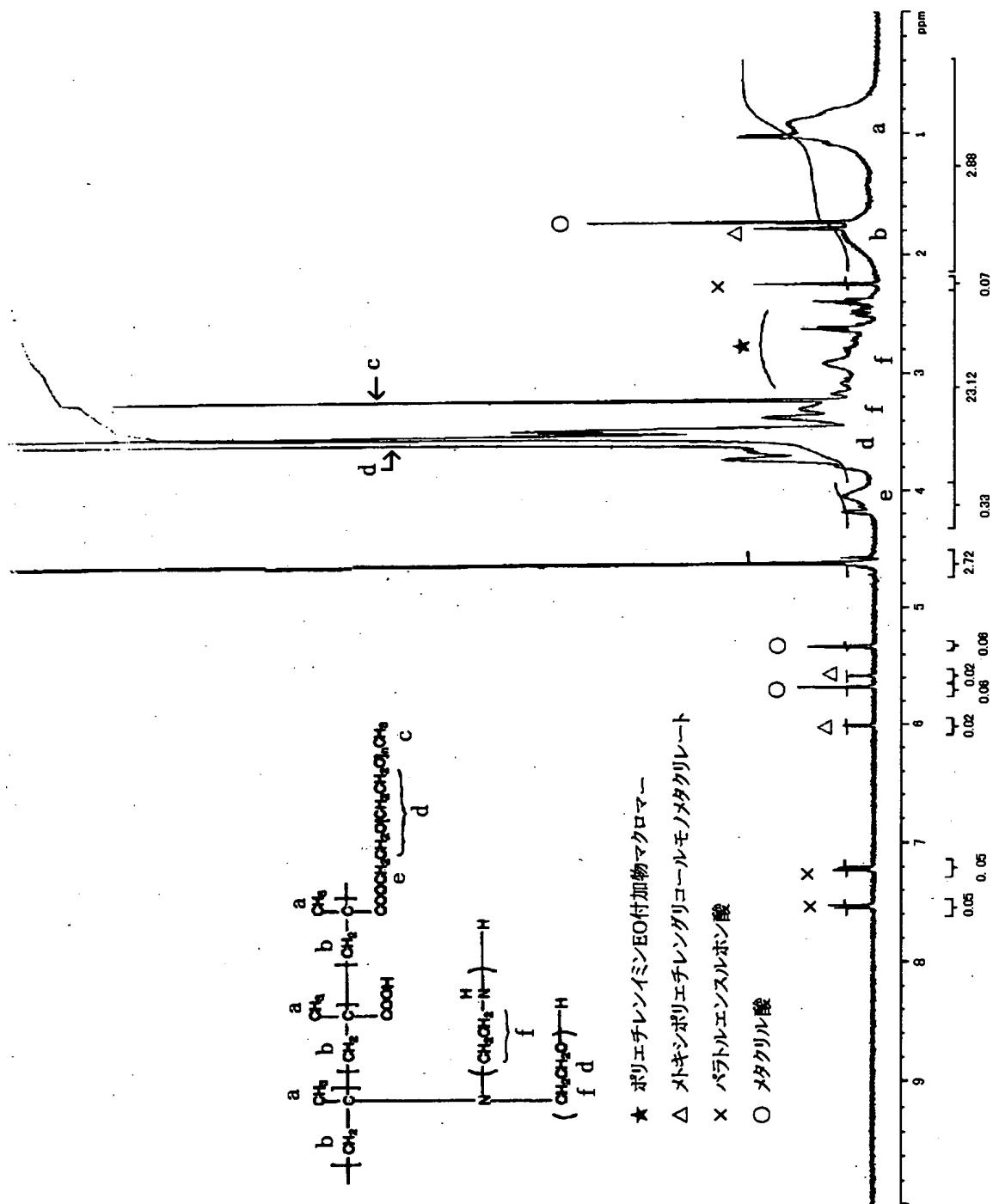
【図 7】



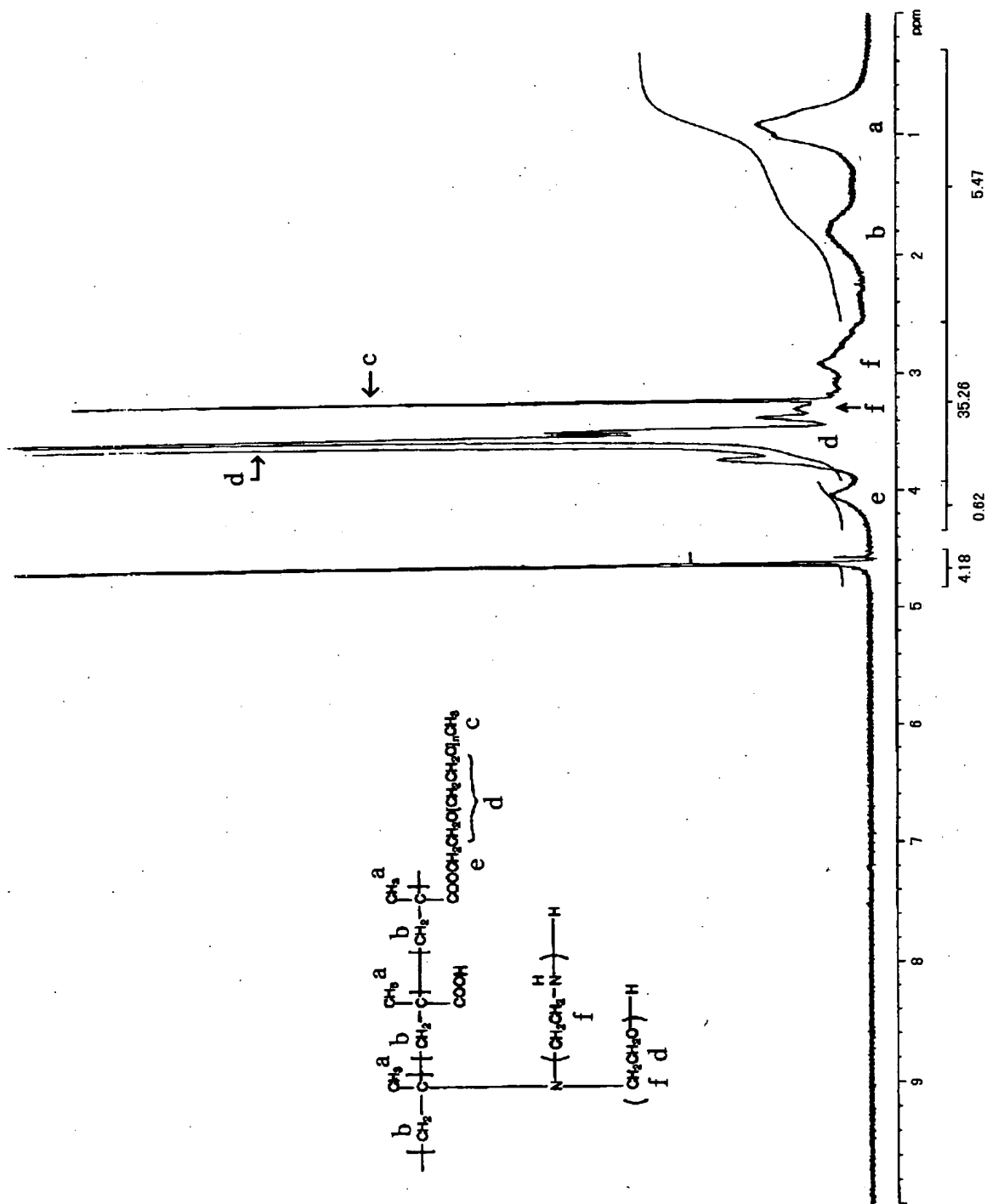
【図 8】



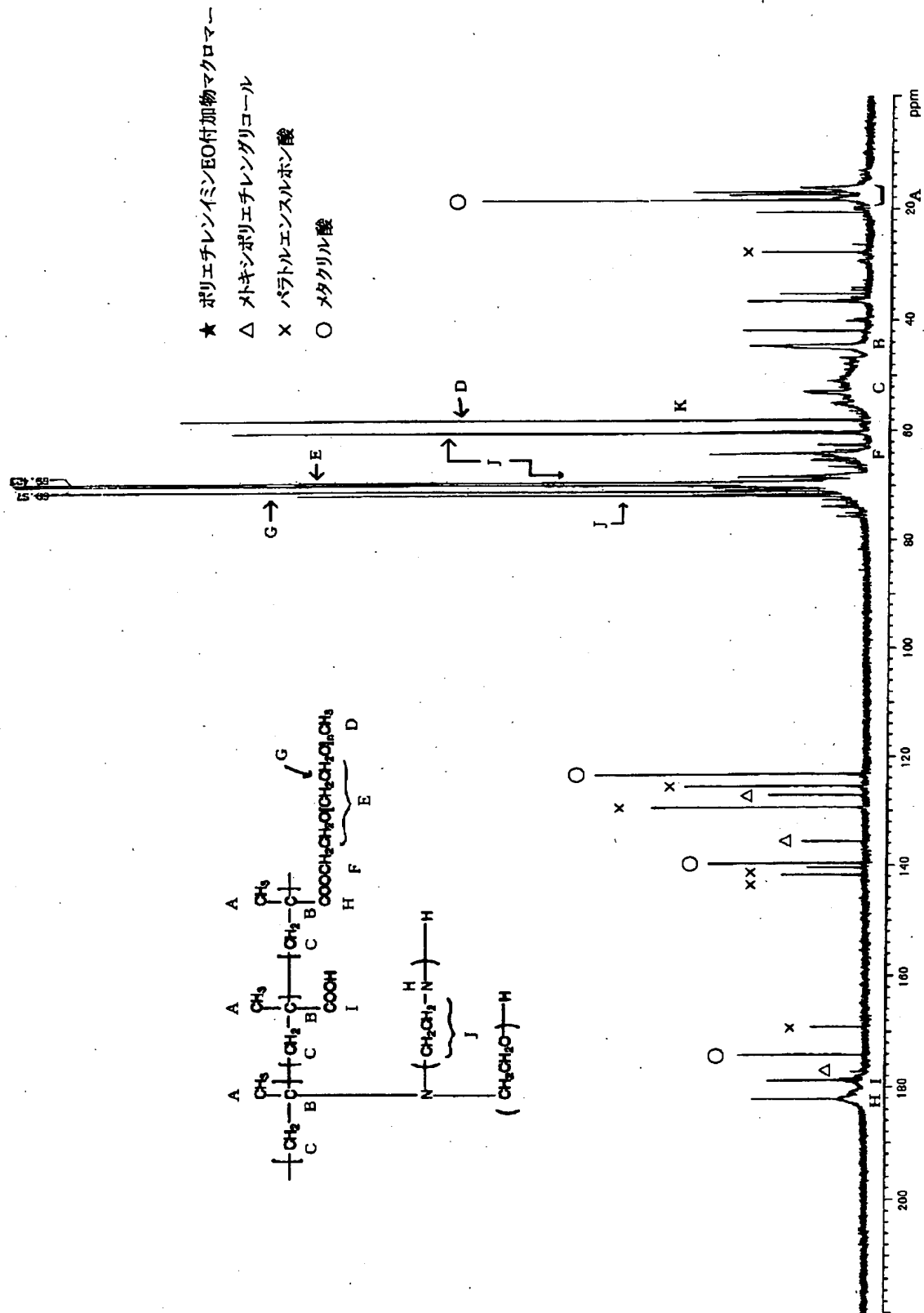
【図 9】



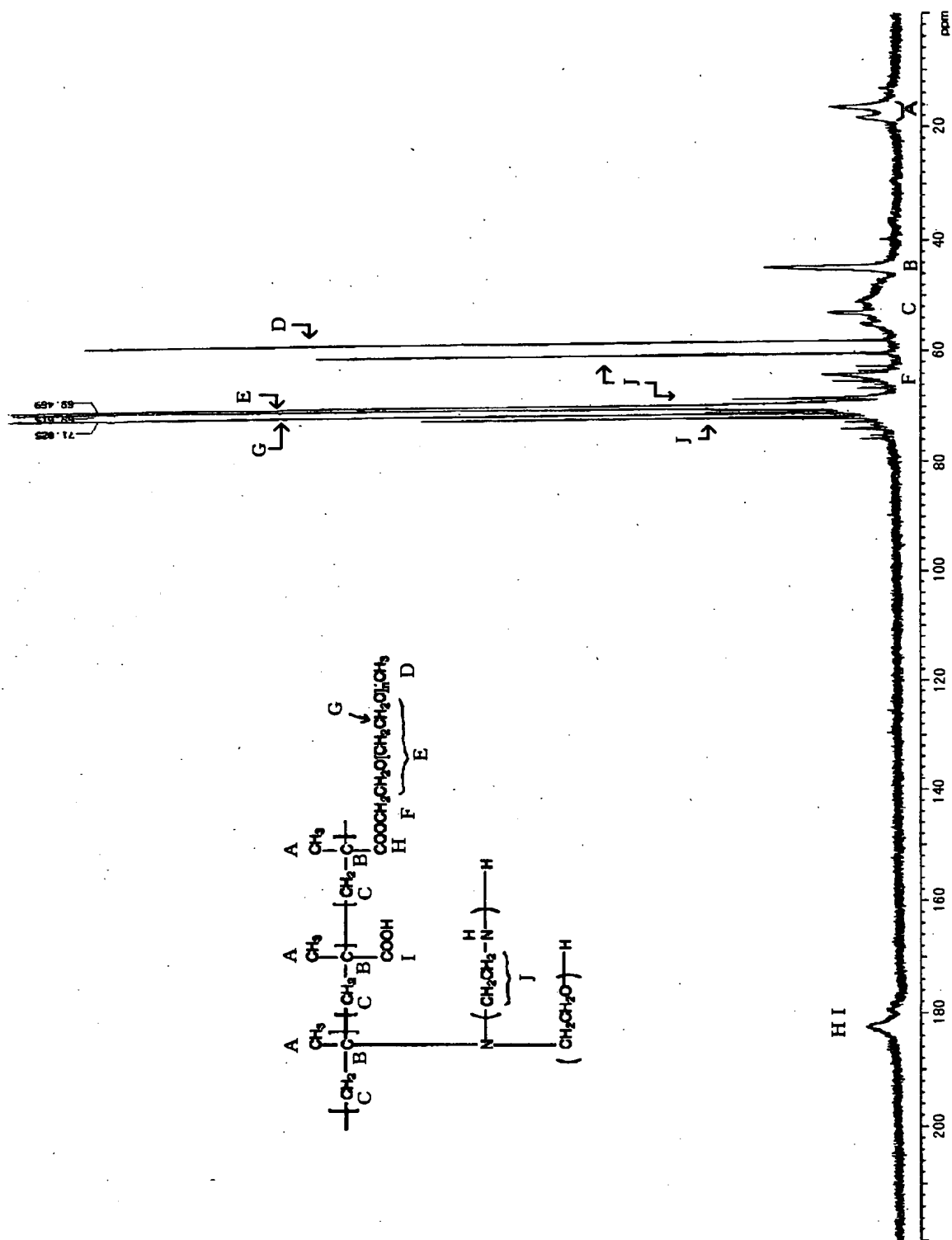
【図 10】



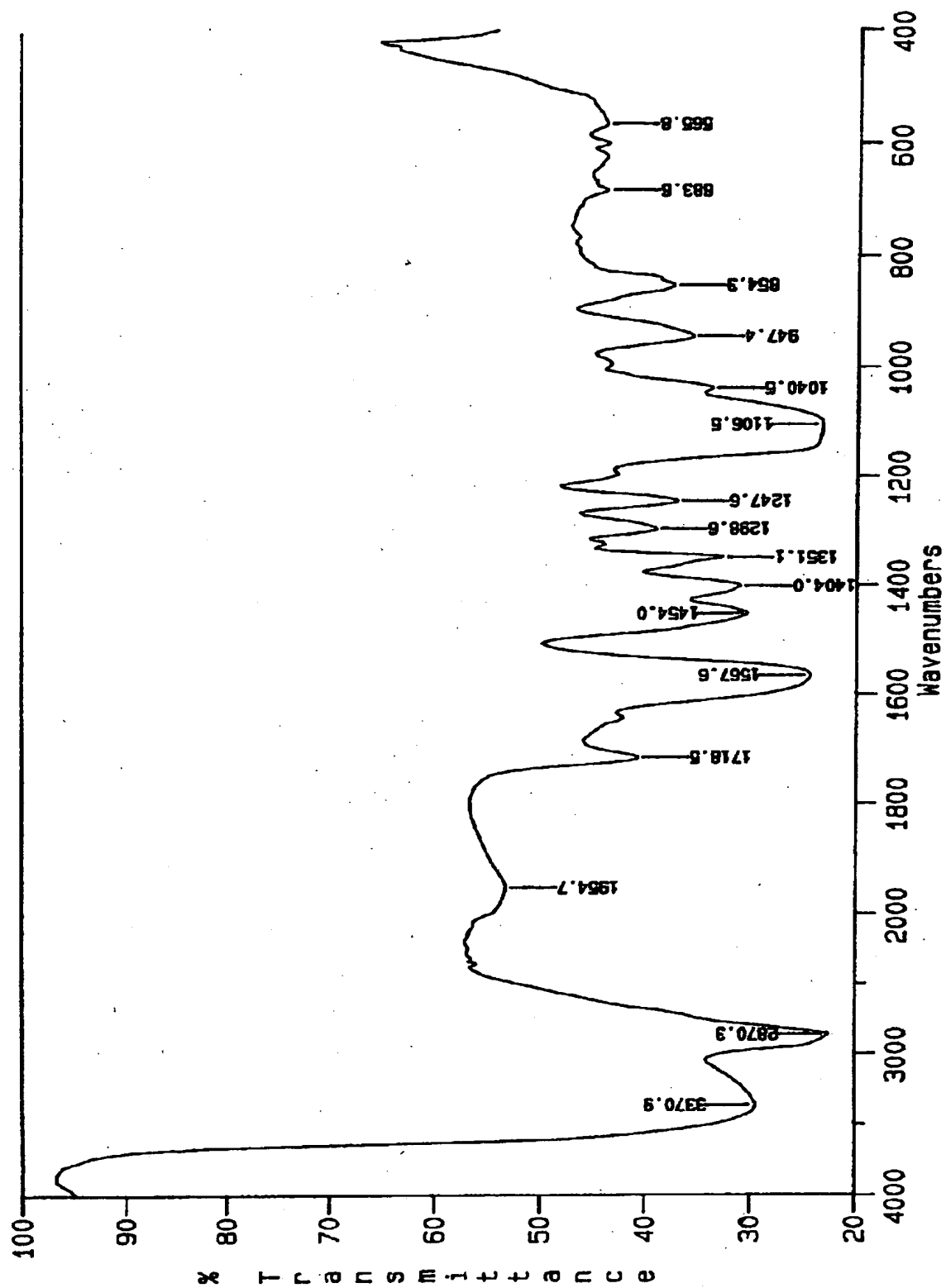
【図 11】



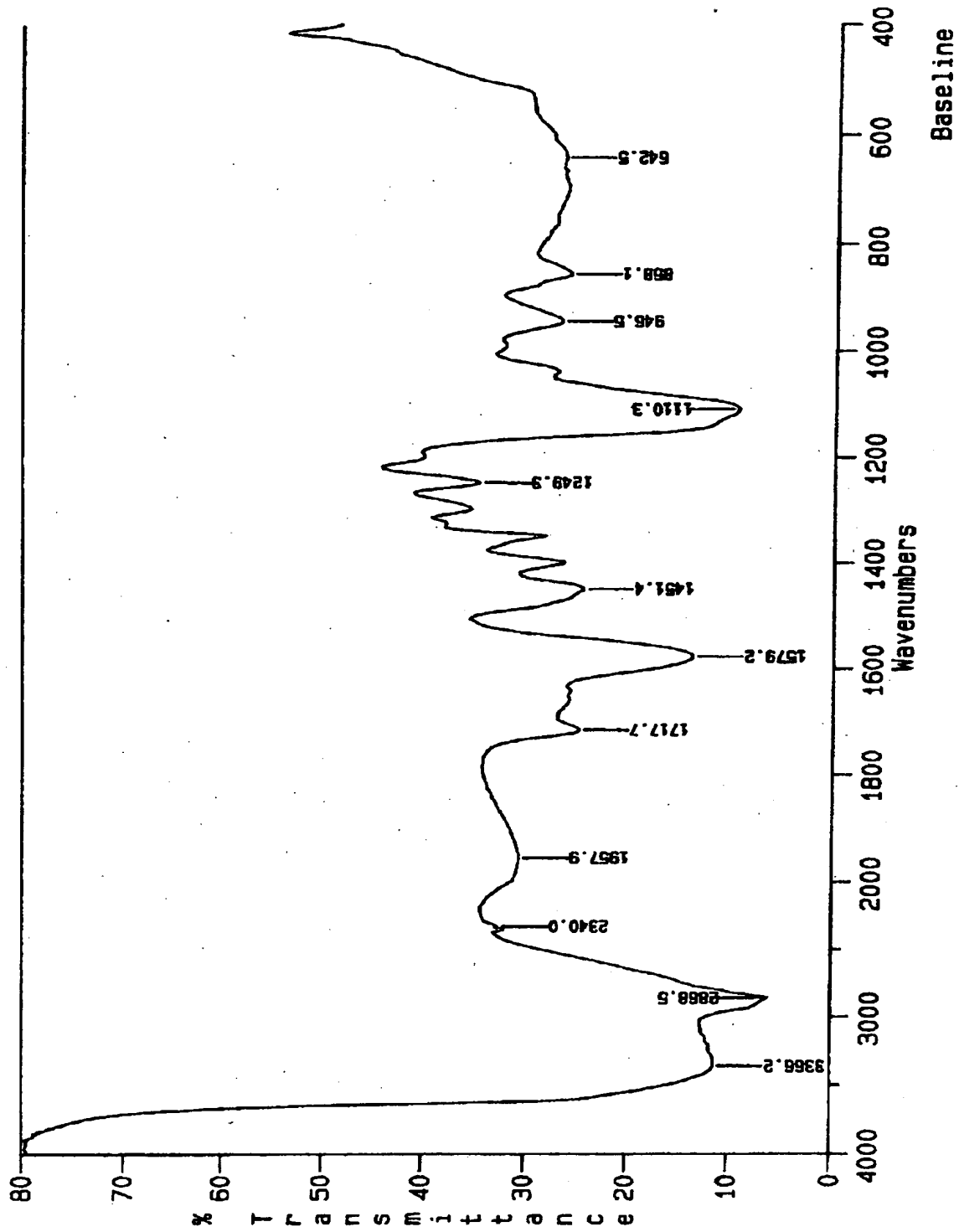
【图 12】



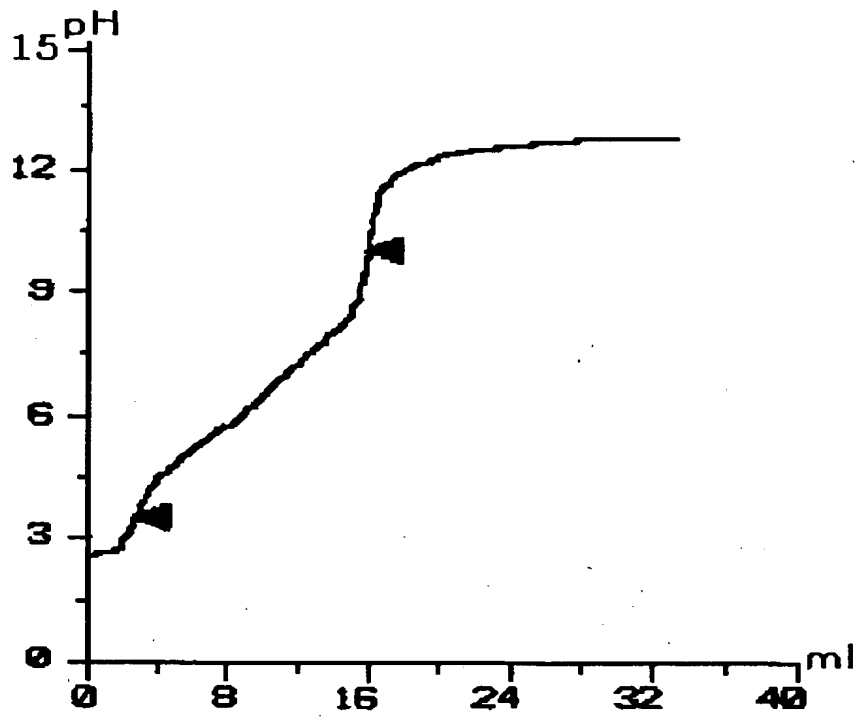
【図 13】



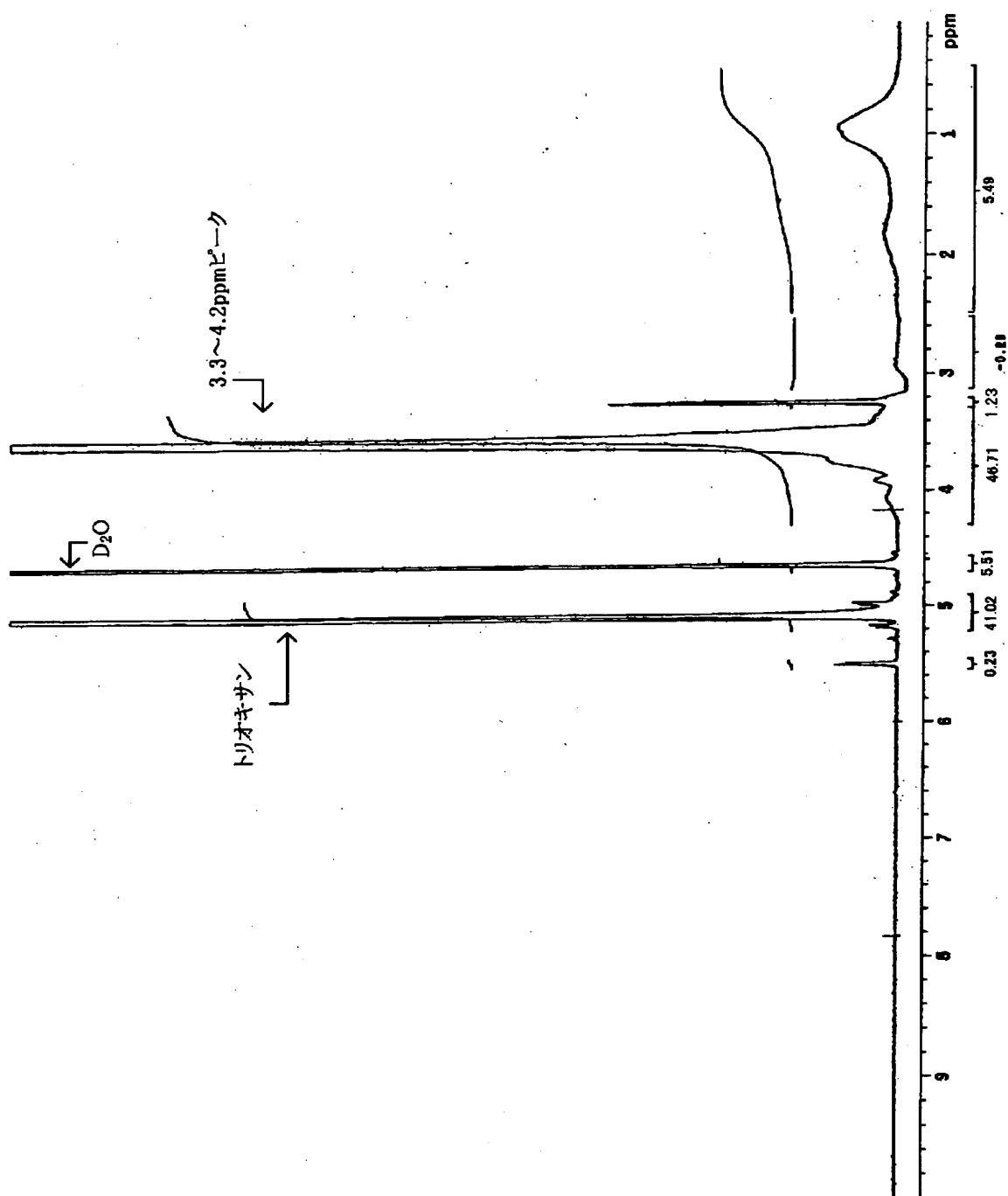
【図14】



【図15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、流動性・減水性が同一の場合、より取り扱いやすくすることができ、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体、セメント添加剤及びセメント組成物を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体、上記ポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤、カルシウム粘性値が $10 \sim 900 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 及び／又はセメント粘性係数が $0.05 \sim 0.9$ であるセメント添加剤、及び、少なくとも水、セメント、セメント添加剤を含んでなるセメント組成物であって、上記セメント添加剤は、上記セメント添加剤を用いるセメント組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-248276
受付番号	50101209076
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 8月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 8月17日
【特許出願人】	
【識別番号】	000004628
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
【氏名又は名称】	株式会社日本触媒
【代理人】	申請人
【識別番号】	100086586
【住所又は居所】	大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中 中央ビル 安富国際特許事務所
【氏名又は名称】	安富 康男
【選任した代理人】	
【識別番号】	100112025
【住所又は居所】	大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル 安富国際特許事務所
【氏名又は名称】	玉井 敬憲

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
氏 名 株式会社日本触媒